



Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance

Romain Piolet

► To cite this version:

Romain Piolet. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2014. Français. NNT : 2014DIJOS004 . tel-01089776

HAL Id: tel-01089776

<https://theses.hal.science/tel-01089776>

Submitted on 2 Dec 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline : Chimie-Physique

par

Romain PIOLET

Thèse soutenue le 7 janvier 2014

Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique

Compréhension des étapes de germination et de croissance

J. FAGES	Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi, Centre Rapsodee	Président
C. AYMONIER	Chargé de Recherche CNRS (HDR), ICMCB	Rapporteur
F. GRASSET	Maître de Conférences (HDR) de l'Université Rennes I, ISCR	Rapporteur
H. MUHR	Directeur de Recherche CNRS, LRGP	Examineur
I. BEZVERKHYY	Chargé de Recherche CNRS (HDR), ICB	Examineur
F. DEMOISSON	Maître de Conférences de l'Université de Bourgogne, ICB	Co-encadrant
F. BERNARD	Professeur de l'Université de Bourgogne, ICB	Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de recherche qui sont présentés dans ce manuscrit ont été financés par le Conseil Régional de Bourgogne (CRB) et le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) dans le cadre de la formation de « Jeunes Chercheurs Entrepreneurs ». Je remercie ces organismes pour leur soutien ainsi que les membres de l'Institut d'Administration des Entreprises (IAE) de Dijon pour m'avoir permis de suivre une formation en alternance en administration des entreprises.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux Professeurs G. BERTRAND et A. DEREUX, successivement Directeurs du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne (UB) de Dijon pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

J'adresse mes remerciements à Monsieur J. FAGES, Professeur au sein du Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement (RAPSODEE) de l'Ecole de Mines d'Albi pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'aimerais remercier Messieurs C. AYMONIER, Chargé de Recherche CNRS (HDR) à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) de l'Université de Bordeaux I et F. GRASSET, Maître de Conférences (HDR) au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'Université de Rennes I pour avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur I. BEZVERKHYY, Chargé de Recherche CNRS (HDR) au Laboratoire Interdisciplinaire de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne de Dijon pour avoir accepté de juger mes travaux de recherche.

Je remercie chaleureusement Monsieur H. MUHR, Directeur de Recherche CNRS au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy pour avoir accepté de juger mes travaux. Je lui exprime également toute ma gratitude pour les conseils avisés qu'il a pu me donner au cours de nos trois années de collaboration.

Ces travaux ont été réalisés sous la direction de Messieurs F. BERNARD (*a.k.a.* Fred), Professeur de l'Université de Bourgogne (Laboratoire ICB) et F. DEMOISSON (*a.k.a.* Fredo), Maître de Conférences de l'Université de Bourgogne (Laboratoire ICB). Je leur adresse toute ma reconnaissance pour leur encadrement, leur soutien et la confiance qu'ils ont su m'accorder pour mener à bien ces travaux. Je remercie Fred pour ses connaissances scientifiques, ses conseils et pour m'avoir aidé à prendre du recul au moment où les questions épineuses ont surgi. Je remercie Fredo pour avoir été présent tous les jours et m'avoir remonté le moral dans les périodes de doutes. Je leur exprime encore une fois toute ma reconnaissance car j'ai beaucoup appris à leur contact.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe « Matériaux Nanostructurés : Phénomènes à l'Interface » (MaNaPI) pour le soutien et l'aide qu'ils ont su m'apporter. Mon séjour parmi eux a été très agréable grâce à la bonne ambiance qui règne dans les couloirs. Merci à J.C. NIEPCE, O. BIDAULT, F. BOUYER, N. MILLOT, L. SAVIOT, I. GALLET, F. NAIMI, C. FEVRE, R. ROUKOS, J. GUICHARD. Un merci un peu spécial à S. LE GALLET et J. BOUDON avec qui j'ai partagé plein de choses, que ce soit une partie de bowling (Et nooon Sophie, je n'ai pas oublié que tu ne m'as pas laissé gagner !!!) ou encore de vives discussions autour d'une bonne boulette au resto U. Enfin, « *The last but not the least* », F. BARAS à qui je porte une très grande estime, sur le plan scientifique et personnel. Je tiens à te dire que je ferais trôner les petites voitures que tu m'as offertes sur mon prochain bureau. J'espère que tu ne me tiendras pas (ou plus) rigueur de ne jamais t'avoir accompagnée aux journées de la Fête de la Science ;-).

Un merci tout particulier aux deux personnes avec qui j'ai collaboré de près, M. ARIANE et A. LEYBROS, qui m'ont aidé à me former en simulation CFD. Je ne remercierai jamais assez Mostapha pour les discussions animées que l'on a pu avoir à propos de Science ou de Formule 1 et bien évidemment pour les parties de franche rigolade lors de nos déplacements « épiques » en congrès. Je pense que grâce à toi (et à Biarritz), je serai dégoûté à jamais du poisson. Antoine, comment ne pas te remercier pour les (biens trop) nombreux concerts de Metallica et SOAD dans le bureau en réponse à « *Welcome to Saint-Tropez* ».

Romaric et Guillaume, merci à vous d'avoir rendu la période de rédaction presque amusante avec toutes ces envolées lyriques (Hobbit... , Sisi la famille, *etc*) et ces spéciales dédicaces au plus grand vendeur de canapi de tous les temps. Florent, merci de m'avoir fait découvrir ce magnifique site qu'est Koreus rempli de vidéos culturelles. Mathieu, comment

oublier ces soirées et ces week-ends à manger des sandwiches en pause café pour terminer nos manuscrits le plus rapidement possible !? Par contre, tu me verras éternellement désolé pour ce qui est arrivé à ton tapis et ton matelas (même si ce n'est pas ma faute lol).

Clémentine, nous n'avons pas partagé le bureau très longtemps mais qu'est-ce qu'on a bien pu rigoler que ce soit à cause de ton désespoir face à tes manip foirées ou à cause des brocantes que tu as organisé dans le bureau, et je t'en remercie... les prochains soupirs que je pousserai te seront dédiés. Merci à Emmanuel pour les soirées bières-pizza devant les épisodes de stargate ou en mode call of duty. Je ne saurai déconseiller à toutes les personnes qui liront ces remerciements de faire une soirée sushi alors qu'elles s'étaient goinfrées au Mcdo le midi, Manu, tu peux en témoigner, ça fait pas bon ménage !!!

J'en arrive maintenant à la séquence émotion où je remercie mes amis proches.

Tout d'abord, Vanessa, la reine des surnoms ridicules et des affiches de thèse, avec qui j'ai adoré passer des soirées à manger des sushis ou des poissons panés en regardant les défilés de *Victoria's Secret*. Je ne me suis jamais lassé d'écouter tes histoires de cabane en fourrure, que tu racontais pourtant sans que l'on te place sous la questionnette du Père Ponce. Je n'ai eu (et n'aurai) de cesse de te répéter au combien « on n'aime pas les physiciens » sans pour autant que tu m'écoutes. (je n'en dirais pas plus car tes remerciements doivent être plus courts que ceux de tes deux compères... Vengeaaaaance !)

Lulu, merci pour m'avoir autant invité à manger même si c'était pour que je fasse la vaisselle après, pour m'avoir appris qu'il ne faut surtout pas acheter un canapé en cuir blanc, et avoir essayé de me rendre meilleur aux cours Florent. Je me dois également de te remercier car grâce à toi, j'ai pu croire pendant un instant que j'étais un grand bricoleur, enfin je me suis surtout rendu compte qu'avoir un doctorat ne permet pas de savoir comment brancher un tuyau d'arrosage sans inonder son appart'. Comment ne pas mentionner les soirées les plus longues de ma vie où tu t'endormais devant les émissions de cassos au bout de 5 min avec la télécommande dans la main : ça va me manquer.... ou pas !!!

Antoine, grâce à toi j'ai pu découvrir le carré VIP du Palais des Sports de Dijon, checker avec Jérémy Leloup et toute l'équipe de la JDA ou encore me goinfrer et picoler comme un porcinet à la patinoire devant un match des Ducs. Je devrais plutôt remercier Zaza pour tout ça, non ? Je te remercie également pour ce moment mémorable qu'est notre victoire écrasante au *Trivial Pursuit* malgré qu'on fût en effectif limité à 2 contre 3. A la bonne heure, j'ai réussi

à placer une faute grammaticale dans la phrase précédente, j'espère que ça ne vas pas te brûler les rétines comme les tee-shirts Desigual de Romaric.

Enfin, un grand merci à mes proches Gégé, Cathy, Vaness' et Sara pour leur soutien sans faille au cours de ces trois années. Si j'en suis là aujourd'hui, c'est grâce à vous.

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des abréviations.....	xiii
Nomenclature	xvii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Apport des fluides supercritiques pour la synthèse de matériaux.....	9
I.1. Les fluides supercritiques.....	9
I.1.1. Généralités	9
I.1.2. Cas particulier : l'eau supercritique	10
I.1.3. Les différents types de procédés	12
I.1.4. Elaboration de matériaux	13
<i>I.1.4.1. Techniques basées sur une transformation physique</i>	<i>14</i>
<i>I.1.4.2. Techniques basées sur une transformation chimique.....</i>	<i>19</i>
I.1.5. Caractérisation <i>in situ</i> des matériaux en milieu supercritique	25
I.1.6. Bilan	26
I.2. Synthèse de ZnO en milieu supercritique.....	27
I.2.1. Choix de l'oxyde de zinc comme matériau modèle	27
I.2.2. Etat de l'art.....	28
<i>I.2.2.1. Applications de ZnO.....</i>	<i>30</i>
<i>I.2.2.2. Synthèse hydrothermale classique.....</i>	<i>32</i>
<i>I.2.2.3. Synthèse au-delà du point critique</i>	<i>35</i>
I.2.2.3.1. Du dioxyde de carbone (SC-CO ₂)	36
I.2.2.3.2. De l'eau (SCW)	37
I.2.2.3.3. D'autres fluides	42
I.2.3. Conclusion	44
I.3. Simulation numérique et fluides supercritiques	44

I.3.1. Avant-propos.....	44
I.3.2. Notions de base de la CFD.....	45
<i>I.3.2.1. Equations de Navier-Stokes.....</i>	<i>45</i>
<i>I.3.2.2. La turbulence.....</i>	<i>47</i>
I.3.2.2.1. Prise en compte de la turbulence.....	47
I.3.2.2.2 Le modèle k- ϵ	48
<i>I.3.2.3. Ecoulement réactif.....</i>	<i>49</i>
I.3.2.3.1. Equations générales pour les réactions volumiques	49
I.3.2.3.2. Approche <i>Laminar Finite Rate</i>	51
I.3.2.3.3. Approche <i>Eddy-Dissipation</i>	52
I.3.2.3.4. Modèle <i>Eddy-Dissipation Concept</i> (EDC)	53
<i>I.3.2.4. Ecoulement diphasique fluide-particules</i>	<i>53</i>
I.3.2.4.1. Description des écoulements diphasiques.....	53
I.3.2.4.2. Approche Euler-Lagrange.....	55
I.3.2.4.3. Approche Euler-Euler	56
<i>I.3.2.5. Modèle de bilan de population (PBE)</i>	<i>58</i>
I.3.2.5.1. Description	58
I.3.2.5.2. Equations du bilan de population	59
I.3.2.5.3. Résolution de la PBE : méthode de discrétisation.....	63
I.3.3. Applications de la simulation numérique CFD	66
<i>I.3.3.1. Optimisation de procédés en continu</i>	<i>66</i>
<i>I.3.3.2. Prise en compte de la réactivité chimique pour la formation de particules.....</i>	<i>70</i>
I.3.4. Démarche scientifique de cette étude.....	71

Chapitre 2 : Mécanisme de formation de ZnO en milieu hydrothermal supercritique : approches expérimentale et numérique..... 75

II.1. Approche expérimentale.....	75
II.1.1. Elaboration de nanoparticules en suspension	75
II.1.2. Récupération et caractérisation des poudres	77
<i>II.1.2.1. Lavage des suspensions.....</i>	<i>77</i>

II.1.2.2. Lyophilisation des suspensions	78
II.1.2.1. Techniques de caractérisation	78
II.2. Simulation en CFD : Proposition d'un modèle de formation de nanoparticules de ZnO	82
II.2.1. Méthodologies et hypothèses	82
II.2.2. Etapes préliminaires au calcul	83
II.2.2.1. Maillage du réacteur.....	84
II.2.2.2. Données tabulées.....	85
II.2.3. Validation du modèle : corrélations entre la simulation et l'expérience	86
II.3. Complémentarité des deux approches : résultats & discussions	86
II.3.1. Effet de la pression et de la température.....	87
II.3.2. Effet de la concentration des précurseurs	102
II.3.2.1. Effet de la concentration en KOH (effet du pH).....	102
II.3.2.2. Effet de la concentration en $Zn(NO_3)_2$	113
II.3.3. Effet des débits de solution.....	119
II.3.3.1. Effet du temps de séjour	119
II.3.3.2. Effet de l'hydrodynamique	121
II.3.4. Effet de la nature chimique des précurseurs	125
II.4. Bilan : Approche des mécanismes de germination-croissance de ZnO.....	131
Chapitre 3 : Détermination de données thermocinétiques concernant la précipitation de ZnO en milieu SCW	141
III.1. Généralités sur la précipitation	141
III.1.1. La solubilité.....	141
III.1.2. La sursaturation et force motrice	144
III.1.3. La germination et la croissance	145
III.2. Lois de germination et de croissance de nanoparticules à base métallique en conditions solvothermales sous- et supercritiques.....	148

III.2.1. En condition sous-critique.....	148
III.2.1.1. Vitesse de germination de ZnO.....	148
III.2.1.2. Vitesse de croissance de ZnO par diffusion.....	149
III.2.1.3. Vitesse de croissance de nanoparticules par attachement orienté (OA).....	150
III.2.1.4. vitesse de croissance hybride OA+diffusion.....	152
III.2.2. En milieu supercritique	154
III.3. Méthodologie et détermination des vitesses de germination et croissance des nanoparticules de ZnO en SCW	156
III.3.1. Dispositif expérimental	156
III.3.1.1. Description du dispositif Batch.....	156
III.3.1.2. Etalonnage du réacteur.....	158
III.3.1.3. Protocole de mesure de la solubilité.....	160
III.3.2. Résultats expérimentaux.....	165
III.3.3. Estimation des valeurs de vitesses de germination et de croissance	171
III.4. Bilan et perspectives sur la détermination des vitesses de germination et de croissance de nanoparticules de ZnO en milieu eau supercritique.....	178
Conclusion et Perspectives.....	183
ANNEXE 1 : variations des propriétés de l'eau en fonction de T	191
ANNEXE 2 : calcul des vitesses de germination et de croissance à partir de la distribution granulométrique	193
Bibliographie	201
Table des illustrations	233
➤ Liste des figures.....	233
➤ Liste des tableaux.....	243

Liste des abréviations

– 4-EGM	modèle <i>4-environment generalized Micromixing</i>
– ASES	<i>aerosol solvent extraction system</i>
– ATG	analyse thermogravimétrique
– CAN-BD	<i>carbon dioxide assisted nebulization with a bubble dryer</i>
– CFD	mécanique des fluides numérique (<i>computational fluid dynamics</i>)
– ChR	<i>chemical recondensation</i>
– CTAB	bromure de cétyltriméthylammonium
– CTA ⁺	cation cétyltriméthylammonium
– DELOS	<i>depressurization of an expended liquid organic solution</i>
– DES	<i>detached Eddy-simulation</i>
– DNS	<i>direct numerical simulation</i>
– DQMOM	<i>direct quadrature method of moments</i>
– DRX	diffraction des rayons X
– EDC	modèle <i>Eddy-Dissipation Concept</i>
– EDX	analyse dispersive en énergie (<i>energy dispersive x-ray</i>)
– FFT	transformée de Fourier rapide (<i>fast Fourier transform</i>)
– FWHM	largeur à mi-hauteur (<i>full width at half maximum</i>)
– GAS	<i>gaseous antisolvent</i>
– HRS	diffusion hyper-Rayleigh (<i>Hyper-Rayleigh scattering</i>)
– HRTEM	microscopie électronique en transmission en haute résolution
– ICP-AES	spectrométrie par torche plasma (<i>inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy</i>)
– IEM	modèle <i>interexchange with the mean</i>
– LED	<i>light-emitting diode</i>
– LES	<i>large Eddy-simulation</i>
– LSW	théorie Lifshitz-Slyozov-Wagner
– MC	méthode de Monte-Carlo
– MD	dynamique moléculaire (<i>molecular dynamics</i>)
– MEB	microscopie électronique à balayage
– MET	microscopie électronique en transmission
– MOF	<i>metal organic framework</i>
– MOPS	acide 3-(N-morpholino)propanesulfonique
– NaTr	trifluorométhanesulfonate de sodium

– OA	attachement orienté (<i>oriented attachment</i>)
– OR	mûrissement d'Ostwald (<i>Ostwald ripening</i>)
– PBE	équations du bilan de population (<i>population balance equation</i>)
– PCA	<i>precipitation with a compressed antisolvent</i>
– PDF (en CFD)	<i>probability density function</i>
– PDF (en DRX)	<i>pair distribution function</i>
– PGSS	<i>particle from gas saturated solution</i>
– PSD	distribution de tailles de particules (<i>particle size distribution</i>)
– PVP	polyvinylpyrrolidone
– QMOM	<i>quadrature method of moments</i>
– RANS	<i>Reynolds averaged Navier-Stokes</i>
– RESS	<i>rapid expansion of a supercritical solution</i>
– RNG	<i>renormalization group</i>
– RSM	<i>Reynolds stress model</i>
– SAA	<i>supercritical assisted atomization</i>
– SAS	<i>supercritical antisolvent</i>
– SAXS	diffusion de rayons X aux petits angles (<i>small angle X-ray scattering</i>)
– SC-CO ₂	dioxyde de carbone supercritique (<i>supercritical carbon dioxide</i>)
– SCF	fluides supercritiques (<i>supercritical fluids</i>)
– SCW	eau supercritique (<i>supercritical water</i>)
– SC _μ F	microfluidique supercritique (<i>supercritical microfluidics</i>)
– SEDS	<i>solution enhanced dispersion by supercritical fluids</i>
– SMM	<i>standard method of moments</i>
– STEM	<i>scanning transmission electron microscopy</i>
– TCO	<i>transparent conducting oxide</i>
– TPN	(conditions) de température et pression normales (25°C, 1bar)
– TTFT	<i>transparent thin-film transistor</i>
– Tris	2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol
– UDF	function utilisateur (<i>user defined function</i>)
– UV	ultra-violet
– VOF	modèle <i>volume of fluid</i>
– WAXS	diffusion de rayons X aux grands angles (<i>wide angle X-ray scattering</i>)

Nomenclature

(par ordre d'apparition)

– k	énergie cinétique turbulente
– ε	taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente par frottements visqueux
– ω	taux de dissipation spécifique de l'énergie cinétique turbulente
– G_k	terme de création de l'énergie cinétique turbulente (k) due aux gradients de vitesse moyenne
– G_b	terme de création de l'énergie cinétique turbulente (k) due à la poussée d'Archimède
– $C_{1\varepsilon}$ ($C_{2\varepsilon}$, $C_{3\varepsilon}$)	constantes
– σ_ε (et σ_k)	constantes de Prandtl turbulents pour ε et k
– S_ε (et S_k)	termes sources de ε et k
– S_m	terme source de masse
– P_c	pression critique
– T_c	température critique
– P	pression
– T	température
– V	volume
– ρ	masse volumique
– \vec{u}	vitesse
– p	pression statique
– $\rho\vec{g}$	force de gravitation
– $\vec{\tau}$	tenseur de contraintes visqueuses
– \vec{F}	source des forces extérieures
– E	énergie
– k_{eff}	conductivité effective
– k_t	conductivité thermique turbulente
– \vec{J}_j	flux diffusif des espèces j
– S_h	terme source d'énergie
– Re	nombre de Reynolds
– Re_t	nombre de Reynolds turbulent
– β	largeur intégrale des pics de diffraction
– φ	paramètre de Voigt
– β_L (et β_G)	contribution lorentzienne (et gaussienne) de la largeur intégrale

– ε_{β}	taille apparente des cristallites
– D (et H)	diamètre et hauteur des cristallites assimilées à des cylindre
– τ	épaisseur réelle du cylindre
– Ψ_z	angle entre le vecteur de diffraction et l'axe du cylindre
– Ψ	angle caractéristique des dimensions réelles H et D du cylindre
– D/H	facteur de forme des cristallites
– $\Psi(L)$	fonction de distribution de taille en nombre des particules
– $d\Psi(L)/dt$	terme d'accumulation de particules
– $Q_E \cdot \Psi_E$	nombre de particules en entrée de dispositif
– $Q_S \cdot \Psi(L)$	nombre de particules en sortie de dispositif
– $V \cdot r_{Ag}$ (et $V \cdot r_{Br}$)	termes d'agglomération (et de brisure)
– $dVG\Psi(L)/dL$	terme de croissance
– $V r_n \delta(L-L^*)$	terme de germination
– Q	débit volumique
– G	vitesse de croissance
– V	volume de suspension
– r_n	vitesse de germination primaire homogène
– D_0	diamètre initial des particules
– D	diamètre des particules en fonction du temps
– k_1	constante de vitesse pour le phénomène d'attachement orienté (OA)
– k_2	constante de vitesse hybride (OA+OR)
– $C(Zn)$	concentration en zinc dissout dans les prélèvements de solution
– σ	sursaturation relative
– S	sursaturation absolue
– L	taille du germe
– V_m	volume molaire du matériau
– M_s	masse molaire du solide
– ρ_s	masse volumique du solide
– \mathcal{N}_a	nombre d'Avogadro
– L_{crit}	taille critique du germe
– ΔG_{crit}	enthalpie libre critique nécessaire pour former le germe
– A	coefficient cinétique dans l'expression de la vitesse de germination
– g	ordre de la vitesse de croissance
– k_g	constante de vitesse de croissance
– Y_P (et Y_R)	fractions massiques des produits (et des réactifs)

– A (et B)	constantes empiriques dans la vitesse de réaction
– k/ε	échelle de temps caractéristique de mélange
– ξ^{*3}	volume des petites structures turbulentes
– τ^*	échelle de temps correspondant à la réaction
– C_τ (et $C_{\xi^{*3}}$)	constantes dans les expressions de τ^* et ξ^{*3}
– ν	viscosité cinématique
– Y_i^*	fraction massique de l'espèce i dans les petites structures qui réagit au bout d'un temps τ^*
– d_d	diamètre des « particules » dans l'écoulement diphasique
– L/d_d	distance moyenne entre particules
– κ	rapport des fractions volumiques des phases dispersée et continue
– α_c (et α_d)	fractions volumiques des phases continues (et dispersée)
– St	nombre de Stokes
– ρ_c (et ρ_d)	masses volumiques des phases continue (et dispersée)
– μ_c	viscosité dynamique de la phase continue
– D	diamètre caractéristique de l'écoulement dans l'expression de St
– $\hat{\rho}_q$	masse volumique effective de la phase q
– β	charge en particule
– ρ_{rl} (et ρ_{rs})	densité moyenne en volume dans les phases l (et s)
– \vec{u}_l (et \vec{u}_s)	vitesse des phases l (et s)
– \dot{m}_{sl} (et \dot{m}_{sl})	transfert de masse de la phase s vers la phase l (et de l vers s)
– \vec{u}_{sl}	vitesse à l'interface des 2 phases
– h_l (et h_s)	enthalpies spécifiques des phases l (et s)
– μ_t	viscosité turbulente
– C_μ	variable dans l'expression de μ_t
– R_ε	terme dans l'équation de transport de ε
– Y_i	fraction massique de l'espèce i dans l'équation de transport des espèces chimiques
– Sc_t	nombre de Schmidt
– R_i	terme de production des espèces i par réaction chimique
– $D_{i,m}$	coefficient de diffusion des espèces χ en solution
– $S_{h,réaction}$	terme source de réaction chimique dans l'équation de transport de l'énergie dû à la réaction chimique
– $\Delta H_i^\circ (T)$	enthalpie standard de formation de l'espèce i à la température T
– T_{ref}	température de référence

– $\mathcal{R}_{i,r}$	vitesse de la réaction chimique r
– c_{pi}	capacité calorifique massique de l'espèce i
– $k_{f,r}$ (et $k_{b,r}$)	constante de vitesse de la réaction r dans les sens direct (et inverse)
– $\nu'_{i,r}$	coefficient stoechiométrique pour le réactif i
– $\nu''_{i,r}$	coefficient stoechiométrique pour le produit i
– \mathcal{M}_i	symbole chimique de l'espèce i
– A_r	facteur pré-exponentiel dans l'expression de $k_{f,r}$
– β_r	constante dans l'expression de $k_{f,r}$
– E_r	énergie d'activation de la réaction r
– R	constante des gaz parfaits
– K_r	constante d'équilibre de la réaction r
– ΔG_r°	enthalpie libre standard de la réaction r
– Q_{sl}	échange de chaleur entre les phases s et l
– h_{sl}	enthalpie d'interphase
– m_0	moment 0 \rightarrow densité en nombre
– m_2	moment 2 \rightarrow surface totale par unité de volume
– m_3	moment 3 \rightarrow densité en volume
– \vec{x}	données externes des particules
– ϕ	données internes des particules
– $n(\vec{x}, \phi, t)$	fonction de densité en nombre de particules
– $n(\vec{x}, \phi, t)dV_\phi$	nombre de particules dans un volume infini
– \vec{Y}	vecteur d'état pour la phase continue
– $N(\vec{x}, t)$	nombre total de particules par unité de volume
– $\alpha(\vec{x}, t)$	fraction volumique totale des particules
– $V(\phi)$	volume d'une particule dans les conditions ϕ
– G_v	vitesse de croissance (dans l'expression de la PBE)
– $g(V')$	fréquence de fragmentation des particules de volume V'
– $\beta(V/V')$	fonction de probabilité de densité de fragmentation des particules de volume V' en V
– $a(V/V')$	kernel d'agrégation
– $g(V')\beta(V/V')$	kernel de fragmentation
– B_{br}	vitesse d'apparition des particules par fragmentation
– D_{br}	vitesse de disparition des particules par fragmentation
– B_{ag}	vitesse d'apparition des particules par agrégation
– D_{ag}	vitesse de disparition des particules par agrégation

– \dot{n}_v	vitesse de germination (dans l'expression de la PBE)
– V_0	particules de plus petites tailles dans l'expression de la PBE
– V_{ag}	volume des particules résultantes de l'agrégation des particules k et j
– D_h	diamètre hydraulique dans l'expression de Re
– Q_v	débit volumique dans l'expression de Re
– S	section de tuyauterie dans l'expression de Re
– $[KOH]/[Zn(II)]$	ratio des concentrations (évolution du ratio assimilée à l'évolution du pH)
– $\Delta_r H^\circ(T)$	enthalpie standard de réaction à la température T
– $\Delta_r G^\circ(T)$	enthalpie libre standard de réaction à la température T
– Δm	perte de masse suivie par ATG
– $d\Delta m/dT$	dérivée de la perte de masse par rapport à la température
– $[Zn(II)]$	concentration initiale en sel métallique
– $[KOH]$	concentration initiale en hydroxyde de potassium
– $\langle D/H \rangle_{0,02}$	valeur moyenne du facteur de forme lorsque $[Zn(II)]=0,02M$
– τ	temps de séjour
– Q_{tot}	débit volumique total
– Q_{prec}	débit volumique de la solution de précurseur métallique
– Q_{eau}	débit volumique de la solution d'eau déminéralisée
– Q_{base}	débit volumique de la solution d'hydroxyde de potassium
– $n_{KOH}/n_{Zn(II)}$	ratio molaire des quantités de KOH et de sel métallique
– $T_{mélange}$	température mesurée dans la zone de mélange
– T_{sortie}	température mesurée en sortie de réacteur
– K_{sp}	constante de solubilité
– S	degré de sursaturation
– c_e	solubilité du solubilité
– $c_{e,bulk}$	solubilité du solubilité sous forme de massif
– $(a_{A^{\alpha+}})$	activité des espèces $A^{\alpha+}$
– γ	coefficient d'activités des espèces
– γ	tension superficielle (énergie libre de surface)
– ΔH_{diss}	enthalpie de dissolution
– $\Delta\mu$	force motrice de la cristallisation
– k_B	constante de Boltzmann
– I	force ionique
– C_i	concentration des espèces i
– z_i	charge des espèces i

– ρ_{eau}	masse volumique de l'eau
– K_{S_3}	constante d'équilibre de dissociation de $\text{ZnO}_{(s)}$ en Zn(OH)_3^- dans l'eau
– K_{S_3}'	constante d'équilibre de dissociation de $\text{ZnO}_{(s)}$ en Zn(OH)_3^- en présence d'ions hydroxydes HO^-
– K_{eau}	produit ionique de l'eau
– β	constante de complexation des ions Zn^{2+} dans l'eau
– β'	constante de complexation des ions Zn^{2+} en Zn(OH)_3^- en présence d'ions hydroxydes HO^-
– $[\text{Zn}^{2+}]_0$	concentration initiale après mélange et complexation des Zn^{2+} en Zn(OH)_3^-
– $[\text{HO}^-]_0$	concentration initiale après mélange en ions hydroxydes
– $C(\text{Zn(NO}_3)_2)_{\text{mélange}}$	concentration initiale en sel métallique après mélange
– $C(\text{KOH})_{\text{mélange}}$	concentration initiale en KOH après mélange
– $C(\text{KOH})_{\text{excès}}$	concentration de KOH en excès après mélange et réaction
– $C(\text{KNO}_3)_{\text{formé}}$	concentration de KNO_3 formé lors de la réaction
– $[\text{HO}^-]_{\text{complexé}}$	concentration de KOH utilisé pour complexer les ions Zn^{2+} en Zn(OH)_3^-
– $[\text{Zn(OH)}_3^-]$	concentration en Zn(OH)_3^- à l'équilibre
– $[\text{Zn}^{2+}]$	concentration en Zn^{2+} à l'équilibre
– $[\text{HO}^-]$	concentration en HO^- à l'équilibre
– $r_{n,\text{max}}$	valeur maximale de la vitesse de germination
– ΔL_i	largeur de la classe de taille des particules
– \bar{L}_i	taille moyenne de la classe i
– ΔM_i	masse moyenne en particules
– $g(\bar{L}_i)$	distribution de tailles en masse pour la classe i
– $\Psi(L_i)$	distribution de taille en nombre
– ρ_c	masse volumique des cristaux
– c_c	charge en cristaux

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Actuellement, la demande pour l'élaboration de matériaux innovants est croissante dans de nombreux secteurs d'activités comme la santé, l'énergie, la micro-électronique ou encore la défense. La recherche s'oriente vers l'amélioration des propriétés des matériaux et sur le développement de nouvelles propriétés. Un intérêt tout particulier est porté à l'utilisation des nanomatériaux puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés (physico-chimiques ou mécaniques) en interagissant sur leurs tailles. Concevoir des procédés permettant de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de tailles des nanoparticules lors de leur élaboration est ainsi nécessaire. Ces procédés doivent également être respectueux de l'environnement tout en permettant la production à grande échelle d'une large gamme de nanomatériaux pour répondre à la demande des différents secteurs d'activités.

Dans ce contexte, les fluides supercritiques, de par leurs propriétés modulables (masse volumique, viscosité, constante diélectrique...) en fonction de la température et de la pression, représentent une alternative intéressante aux procédés actuels de synthèse de nanomatériaux. En effet, de nombreuses études utilisant les fluides supercritiques comme solvant et portant sur l'élaboration de nanomatériaux en continu et sur le contrôle de leurs propriétés ont été publiées depuis la fin des années 1980 (*Gallagher, 1989; Matson, 1989; Debenedetti, 1990*). Même si de nombreuses études montrent l'intérêt de ce type de procédés pour la préparation de matériaux inorganiques nanostructurés, et plus particulièrement de nano-oxydes métalliques, les mécanismes qui régissent la formation de ces matériaux sont à établir.

Ainsi, les travaux qui sont décrits dans ce mémoire concernent la compréhension des mécanismes de germination et de croissance des nanoparticules en milieu eau supercritique à l'aide d'un dispositif de synthèse en continu couplé à de la simulation numérique. En effet, l'évolution de ce dispositif à l'échelle du laboratoire jusqu'à son développement à l'échelle industrielle nécessite la compréhension des mécanismes intervenant dans ce procédé en vue d'en contrôler les étapes déterminantes. Le but ultime est de synthétiser des nanoparticules d'oxydes métalliques dont la taille, la distribution de tailles et la morphologie correspondent aux caractéristiques attendues et, ce avec une productivité de 1kg/jour.

Depuis 2001, le procédé développé au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) dans l'Equipe « Matériaux Nanostructurés : Phénomènes à l'Interface » (MaNaPI), permet la synthèse de nombreux oxydes métalliques (*Millot, 2005; Aimable, 2008;*

Aimable, 2009a; Aimable, 2009b; Demoisson, 2011b; Maurizi, 2011). Il est basé sur la réactivité des sels métalliques en conditions eau supercritique. Ce procédé est continuellement en phase d'optimisation pour permettre la synthèse contrôlée de nanoparticules avec une productivité, à ce jour, de 15g/h de suspension.

Afin de comprendre les mécanismes de germination et de croissance de nanoparticules d'oxyde métallique en eau supercritique, l'influence des paramètres opératoires sur la nanostructure des poudres élaborées est étudiée. L'oxyde de zinc ZnO a été choisi car ce matériau ne possède qu'une seule structure cristallographique stable, est synthétisable en une seule étape et ses propriétés et ses applications ont été largement étudiées. Ainsi, il est utilisé dans cette étude comme matériau modèle pour la compréhension des phénomènes de formation d'oxydes métalliques en milieu eau supercritique. Par ailleurs, l'utilisation de la simulation par mécanique des fluides numérique (CFD) permet de modéliser la formation des nanoparticules de ZnO dans le réacteur continu. Ainsi, la corrélation entre les résultats de simulation numérique et les résultats expérimentaux montre l'influence des paramètres de synthèse sur la formation des particules. La détermination de données thermodynamiques et cinétiques sur la synthèse de ZnO en condition eau supercritique aide à appréhender la formation des particules avec une taille nanométrique et une morphologie contrôlée dans ces conditions extrêmes ($T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22,1\text{MPa}$).

Les travaux présentés dans ce mémoire sont organisés autour de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux propriétés des fluides supercritiques et leur apport dans l'élaboration de matériaux ainsi qu'à l'état de l'art concernant la synthèse d'oxydes métalliques en conditions supercritiques et, plus particulièrement, de l'oxyde de zinc. Ensuite, les notions de base de la simulation numérique par CFD sont décrites et l'apport de cette méthode dans l'optimisation de procédés en continu est démontré en s'appuyant sur des exemples d'applications.

Dans le second chapitre, le dispositif de synthèse développé au laboratoire ICB est présenté et le modèle de simulation numérique appliqué à la formation des particules de ZnO est décrit. L'étude porte sur les effets des différents paramètres opératoires qui peuvent influencer sur la taille et la morphologie des particules lors de la synthèse hydrothermale en continu de nanoparticules d'oxydes de zinc en conditions supercritiques. Ainsi, l'influence des paramètres opératoires sur les mécanismes responsables de la morphologie et de la taille des

nanoparticules de ZnO est présentée et ces résultats sont corrélés aux travaux de simulation par CFD.

Le troisième chapitre présente l'étude sur les propriétés thermodynamiques de ZnO en milieu eau supercritique puis sur les vitesses de formation de ce dernier dans ces conditions. Ainsi, l'évolution de la solubilité des nanoparticules de ZnO préparées à l'aide du dispositif continu est déterminée en fonction de la température et de la pression. Pour cela, la concentration en zinc dissout dans une solution saturée de ces nanoparticules est mesurée par analyse ICP-AES. Ces expériences sont réalisées dans un réacteur Batch permettant des prélèvements de solution en faible quantité à différentes températures et pressions. A partir des valeurs de solubilité de ZnO, le produit de solubilité dans les conditions de température, de pression et de pH dans lesquelles les nanoparticules ont été élaborées en continu est calculé. Les vitesses de germination et de croissance des nanoparticules de ZnO sont ainsi estimées à partir des résultats précédents et de la distribution granulométrique de la poudre élaborée à 400°C, sous 300bar et en présence d'un fort excès de KOH.

Ce mémoire s'achèvera par une conclusion générale sur ces travaux de thèses et une perspective sur la possibilité d'étendre cette étude à la compréhension des mécanismes de germination et de croissance associés à la synthèse d'autres oxydes métalliques est présentée en dernière partie.

CHAPITRE I :

**Apport des fluides supercritiques pour
la synthèse de matériaux**

Chapitre 1 : Apport des fluides supercritiques pour la synthèse de matériaux

En plus d'être utilisés comme solvant pour l'extraction de substances organiques (*Chao, 1991; Hutchenson, 1991; Nguyen, 1991; Hedrick, 1992; Sahena, 2009*) et, ce depuis les années 1970, les fluides supercritiques (couramment CO₂ et H₂O) connaissent un essor dans le domaine de la synthèse de nanomatériaux (*Cansell, 1999; Aymonier, 2006; Byrappa, 2007*). C'est en interagissant sur la variation des propriétés de ces fluides telles que la densité, la masse volumique ou encore la solubilité des inorganiques que la synthèse de nanopoudres est favorisée en milieu supercritique. L'évolution de ces paramètres offre une grande flexibilité à ce type de synthèse et permet un contrôle bien plus aisé des caractéristiques des poudres synthétisées telles que la taille et la morphologie. Ainsi, la définition et le comportement de ces fluides sont décrits dans ce chapitre et permettent de comprendre l'engouement actuel pour cette voie de synthèse. Un état de l'art concernant les différents procédés de synthèse ainsi que quelques exemples de matériaux sont présentés.

L'utilisation d'un outil numérique pour comprendre les phénomènes de germination et de croissance est mise en œuvre dans cette étude. Ainsi, les notions de base de la simulation par mécanique des fluides numérique sont décrites et des exemples d'application de cette méthode sont donnés afin de montrer l'apport de la simulation par CFD dans l'étude d'un procédé fonctionnant en milieu fluide supercritique.

I.1. Les fluides supercritiques

I.1.1. Généralités

Les trois états de la matière les plus connus pour les corps purs sont les suivants : solide, liquide et gaz. A chacun de ces états correspond un domaine d'existence dans le diagramme d'état des corps purs, fonction de la pression P , de la température T et du volume occupé par le fluide V . Il est possible de représenter ce diagramme uniquement en fonction de P et T et ainsi observer les frontières matérialisant les changements d'états d'un corps pur. Pour des valeurs de pression et température P_c et T_c propres à chaque fluide, la courbe de vaporisation présente un point d'arrêt appelé « point critique ». A partir de ces valeurs et au-delà, les propriétés du fluide évoluent brutalement : les densités des phases liquide et gaz deviennent identiques et ainsi la distinction entre ces deux états n'est plus possible. Dans ce domaine du diagramme d'état, le fluide est considéré comme étant « supercritique ». Au voisinage du

point critique, les fluides supercritiques (SCF pour *supercritical fluids*) ont une masse volumique proche de celle du liquide, une viscosité légèrement supérieure à celle du gaz, et une diffusivité comprise entre celles du liquide et du gaz. Le Tableau 1 répertorie les coordonnées des points critiques pour différents corps purs.

Les solvants les plus couramment utilisés pour leurs propriétés physico-chimiques dans leur domaine supercritique sont le dioxyde de carbone et l'eau. Par exemple, les procédés mettant en œuvre des techniques d'extraction sont basés sur l'utilisation du CO₂ alors que les dispositifs d'oxydation ou de synthèse emploient principalement l'eau comme solvant (McHugh, 1994; Brunner, 2009; Adschiri, 2011). Le détail des propriétés de l'eau supercritique (SCW pour *supercritical water*) et son apport pour la synthèse de nanomatériaux sont reportés dans la partie suivante.

Composé	T _c (°C)	P _c (MPa)
Dioxyde de carbone CO ₂	31	7,38
Protoxyde d'azote N ₂ O	36	7,24
Ammoniac NH ₃	132	11,3
Methanol CH ₄ O	240	8,10
Ethanol C ₂ H ₆ O	241	6,14
Eau H ₂ O	374	22,1

Tableau 1: Quelques fluides et les coordonnées de leur point critique

I.1.2. Cas particulier : l'eau supercritique

Lorsque la température et la pression de l'eau sont supérieures à 374°C et 22,1MPa (T_c et P_c, respectivement), l'eau se trouve dans son domaine supercritique. La Figure 1 représente le diagramme d'état de l'eau en fonction de la pression P, du volume V et de la température T (a) ou uniquement en fonction de P et T (b).

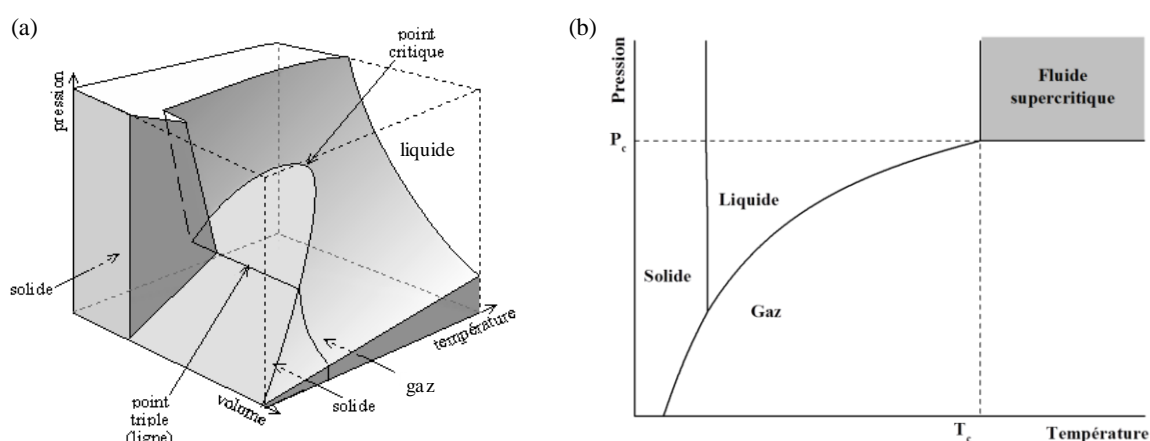


Figure 1: Diagrammes d'état de l'eau en 3D (a) (Leybros, 2009) et en fonction de T et P (b)

La Figure 2 illustre l'évolution des propriétés de l'eau en fonction de la température à 24,5MPa. Un changement brutal de toutes les grandeurs est observé, à l'exception de la viscosité qui décroît fortement pour des températures comprises entre 273°C et 373°C puis varie faiblement autour du point critique.

La masse volumique de l'eau décroît rapidement à l'approche du point critique entraînant une modification du pouvoir solvant de l'eau. Cependant, sa valeur reste du même ordre de grandeur que celle du liquide à température ambiante ($\approx 0,4.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ à T_c contre $\approx 1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ à 25°C). Au-delà du point critique de l'eau, cette valeur est proche de 50 kg.m^{-3} (valeur de la vapeur d'eau). Expérimentalement, la diminution de la masse volumique est observée par une diminution du débit massique du fluide s'écoulant à vitesse constante dans une canalisation de section constante.

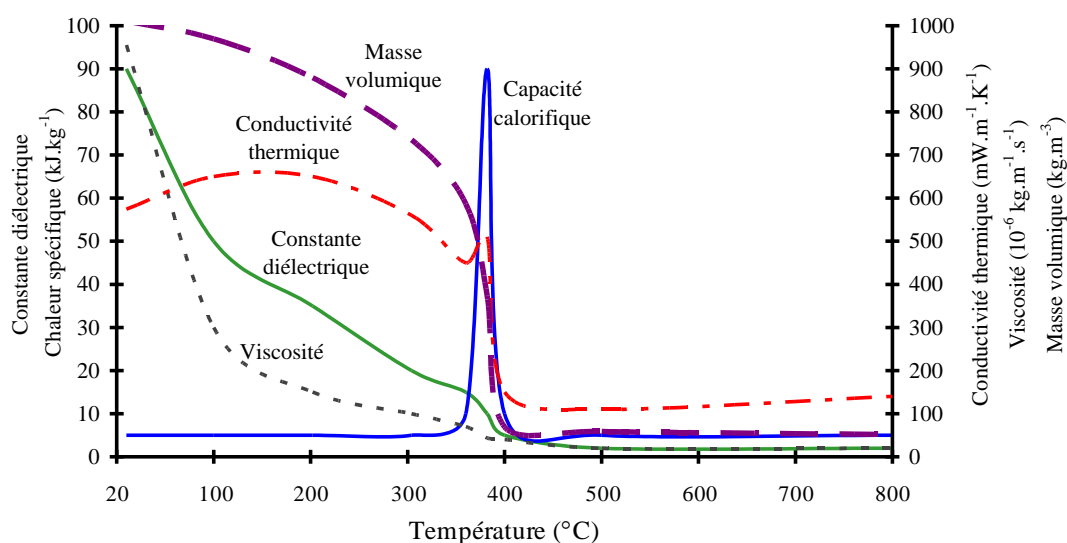


Figure 2: Propriétés de l'eau supercritique à 24,5MPa (Joussot-Dubien, 1996) ; la constante diélectrique correspond à la constante diélectrique relative ϵ_r (nombre sans dimension)

La constante diélectrique de l'eau est liée au moment dipolaire des molécules d'eau mais également à la formation de liaisons hydrogènes entre ces molécules. Il y a rupture des liaisons intermoléculaires (liaisons hydrogènes) lors de l'augmentation de la température de 25°C à 450°C à pression constante et égale à 24,5MPa, ce qui se caractérise par une chute de la constante diélectrique relative de 90 à 2 comme illustrée sur la Figure 2. Cette chute de la constante diélectrique influe sur la solubilité des espèces dans l'eau en fonction de la température et de la pression. En effet, on peut observer sur la Figure 3 que les solubilités évoluent en fonction de la température et, pour une pression supérieure à P_c , de telles sortes que les composés inorganiques acquièrent une solubilité quasi nulle alors que les hydrocarbures deviennent solubles dans l'eau.

La viscosité dynamique ne semble pas être influencée outre mesure par le passage au-delà du point critique de l'eau puisque sa valeur est proche de $30 \cdot 10^{-6} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (ou $30 \text{ }\mu\text{Pa.s}$), du même ordre de grandeur que la viscosité de l'eau dans son état gazeux. Ainsi, l'eau supercritique va se comporter comme un gaz et permettre une bonne homogénéisation du milieu réactionnel.

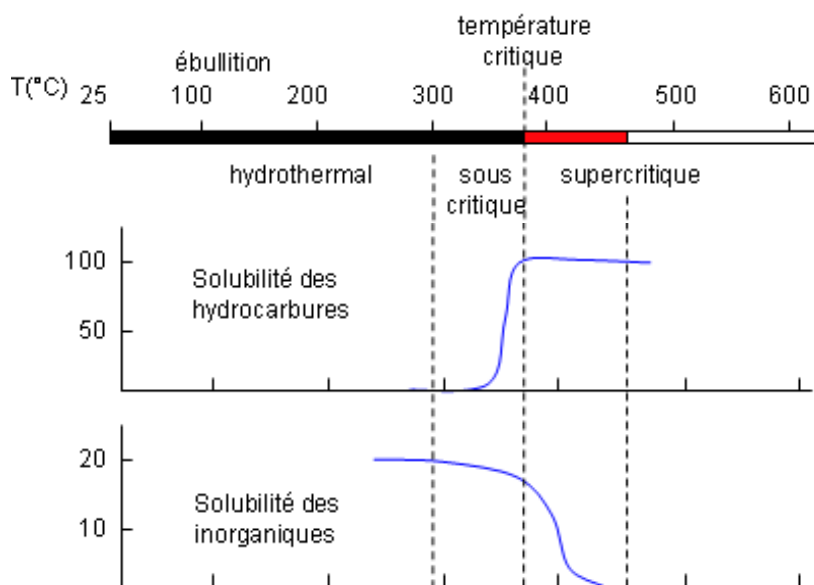


Figure 3: Evolution des solubilités dans l'eau en fonction de la température pour une pression $P \geq P_c$ (Xin, 2005)

Les propriétés thermiques indiquent qu'il est difficile de franchir le point critique (très forte augmentation de la capacité calorifique de l'eau) et qu'au-delà, les échanges de chaleur sont moins efficaces (diminution de la conductivité thermique). La Figure 2 montre également qu'il est délicat d'effectuer des synthèses autour de la température critique puisque la moindre fluctuation de la température modifie fortement le comportement du fluide.

L'ensemble de ces données indique qu'il est préférable de travailler à une température et une pression supérieures à T_c et P_c pour mieux contrôler les propriétés du fluide. L'évolution de ces propriétés avec la pression et la température rend ces fluides très intéressants pour de nombreuses applications, principalement pour l'extraction ou l'élaboration de matériaux. Les différents types de procédés utilisés pour ces applications sont présentés au paragraphe suivant.

I.1.3. Les différents types de procédés

Même si, actuellement, les fluides supercritiques sont principalement utilisés dans des procédés d'extraction et d'élaboration de matériaux, leur utilisation pour des applications dans

les domaines de l'énergie (*Bozbag, 2012*) et de l'environnement (*Loppinet-Serani, 2010*) est en développement. D'autres applications comme dans les procédés de séparation, d'imprégnation, de dépôt ou encore de nettoyage ont déjà été reportées (*Brunner, 2010*). Les procédés d'extraction sont ceux qui ont été le plus rapidement transférés à l'échelle industrielle (*McHugh, 1994; Palmer, 1995*). Ils permettent la récupération de composés organiques (arômes, principes actifs ...) sous forme de précipités et sont basés sur la forte solubilité de ces espèces organiques dans le fluide au-delà de ces coordonnées critiques. Ainsi, une simple dépressurisation du système à l'état supercritique permettra de jouer sur cette solubilité et de provoquer la précipitation des composés. Le CO₂ est le fluide le plus couramment utilisé dans les procédés d'extraction en raison de ces coordonnées critiques basses ($T_c = 31^\circ\text{C}$ et $P_c = 7,38\text{MPa}$). Il est possible de trouver un grand nombre de publications (*Pantini, 1986; Hutchenson, 1991; Nguyen, 1991; Dean, 1997; Karlsson, 1997*) et de livres (*McHugh, 1994; Brunner, 2010*) sur le sujet dans la littérature. Par exemple, *Sahena et al.* ont décrit d'une part, les avantages de ce solvant par rapport aux solvants dits conventionnels et d'autre part, les dernières avancées en termes d'utilisations industrielles du CO₂ supercritique pour l'extraction de composés lipidiques dans le domaine de l'industrie agro-alimentaire (*Sahena, 2009*).

En plus d'être d'excellents solvants pour l'extraction, les SCF permettent également la synthèse de composés organiques comme les polymères (*Wood, 2004; Yeo, 2005; Davies, 2008; Du, 2009*) ou peuvent être un milieu favorable à la catalyse enzymatique (*Randolph, 1985; Habulin, 2008*). Depuis quelques décennies et l'avènement des SCF, de nouvelles applications ont été développées, notamment pour la synthèse de nanomatériaux inorganiques (*Gallagher, 1989; Matson, 1989; Armellini, 1991; Adschiri, 1992a; Adschiri, 2000; Byrappa, 2008*).

I.1.4. Elaboration de matériaux

Afin de permettre l'élaboration de matériaux assistée par un fluide supercritique, différents procédés ont été développés. Ainsi, il existe deux grands types de procédés d'élaboration de matériaux en milieux SCF. Le premier concerne les procédés basés sur une transformation physique, c'est-à-dire une modification des grandeurs physiques du système, comme le RESS (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution*), le GAS (*Gas Antisolvent*) ou encore la PCA (*Precipitation with a Compressed Antisolvent*). Il existe également un second type de procédés basé sur la transformation chimique d'un ou plusieurs précurseur(s). Dans ces

procédés, l'eau et le CO₂ supercritiques sont couramment utilisés pour la préparation d'une grande variété de nanomatériaux.

1.1.4.1. Techniques basées sur une transformation physique

Ces procédés de mise en forme sont basés sur la modification d'une ou de plusieurs grandeurs physiques (pression, température...). Quelques revues décrivant l'ensemble de ces procédés ainsi que le principe de ces techniques ont été publiées (*Jung, 2001; Hakuta, 2003; Pasquali, 2008*). Un court rappel du principe et des capacités des procédés d'élaboration de matériaux basés sur une transformation physique est entrepris ci-après. Il s'agit d'une liste non exhaustive de procédés.

- Les procédés RESS : Krukoniš a été le premier à développer la technique permettant de produire des particules de petites tailles avec une distribution de tailles étroite en utilisant les SCF (*Krukoniš, 1984*). Cette technique porte le nom de « *Rapid Expansion of Supercritical Solutions* » (RESS) et son principe est basé sur la formation de particules lors de la dépressurisation d'un fluide supercritique saturé en soluté. Le fluide supercritique se charge en soluté par percolation dans un dispositif d'extraction (EU sur la Figure 4). La détente rapide du fluide dans le dispositif de précipitation (PU, Figure 4) provoque une augmentation de la sursaturation en soluté. La solution atteint presque instantanément un état pour lequel la sursaturation est élevée et homogène. Phillips et Stella ont montré que ce phénomène permet la production de petites particules avec une distribution de tailles resserrée (*Phillips, 1993*). Les paramètres opératoires sont regroupés selon 2 catégories : les facteurs « pré- et post-détentes ». La première catégorie concerne la pression et la température du système ainsi que le type de SCF, la nature du soluté et de l'ajout possible d'un co-solvant. La pression et la température sont les facteurs qui influencent la vitesse de cristallisation puisqu'elles gouvernent les propriétés du SCF (densité ...). Les paramètres « post-détente » regroupent la géométrie, la taille et la température de la buse de détente ainsi que la distance et l'angle d'impact par rapport à la surface du jet (*Kayrak, 2003*). Le schéma de principe d'un tel dispositif est donné en Figure 4.

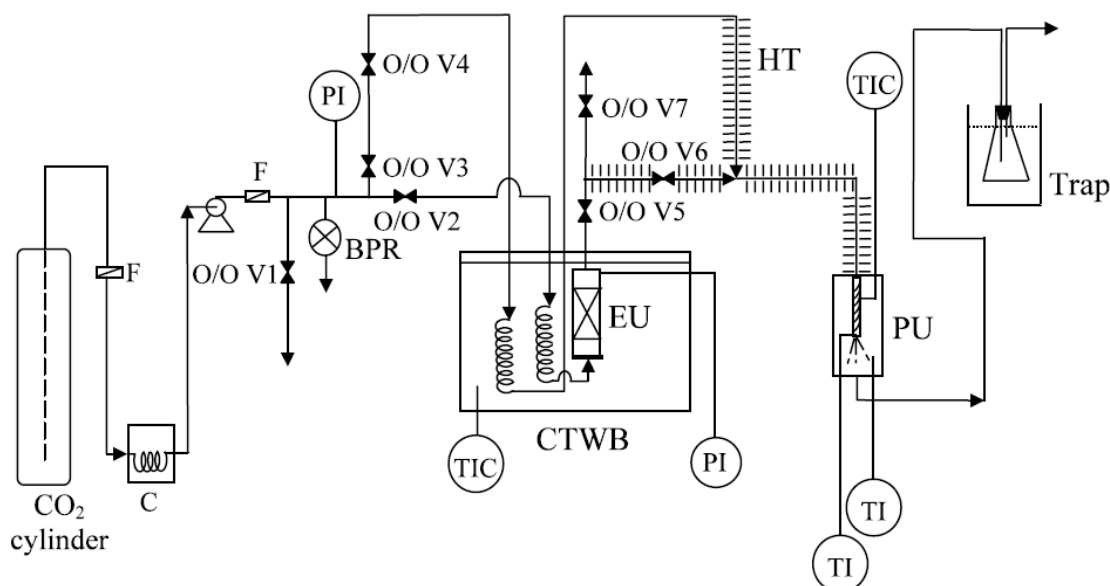


Figure 4: Schéma de principe du dispositif RESS utilisé par Kayrak *et al.* dans leur étude sur la micronisation des particules d'Ibuprofène (Kayrak, 2003) ; BPR (régulateur de pression), C (refroidisseur), CTWB (bain d'eau à température constante), EU (dispositif d'extraction), F (filtre), HT (four), PI (indicateur de pression), PU (dispositif de précipitation), O/O V (vanne), TI (indicateur de température), TIC (régulateur de température)

Les principaux avantages de ce type de procédé sont sa simplicité et son faible impact sur l'environnement. Néanmoins, la faible solubilité de la majorité des composés pharmaceutiques dans le CO₂ supercritique (SC-CO₂) ainsi que l'agrégation des particules entraînant le blocage de la buse limitent le développement du procédé à l'échelle industrielle. De plus, ce type de procédé ne permet pas d'atteindre une forte reproductibilité des expériences vis-à-vis de la taille et de la morphologie des particules.

- Les procédés PGSS : les bases de ce type de procédé ont été décrites par Graser et Wickenhaeuser (Graser, 1982), permettant l'élaboration de pigments par cristallisation de pigments organiques grossiers broyés. Cette technique porte le nom de « *Particle from gas-saturated solution* » et consiste en la dissolution de SC-CO₂ dans une solution (ou suspension) contenant le soluté à précipiter menant à la formation d'une solution saturée en gaz puisque la solubilité des gaz comprimés (ici un SCF) dans la solution est plus importante que la solubilité de la solution dans le gaz. Ensuite, la détente de la solution saturée à l'aide d'une buse permet la formation des particules de soluté. Ce dispositif permet la formation de particules dont la substance n'est pas nécessairement soluble dans le SC-CO₂, comme par exemple certains polymères, contrairement aux procédés RESS (Jung, 2001; Novak, 2001; Rodrigues, 2004). Le schéma de principe d'un tel dispositif est présenté en Figure 5.

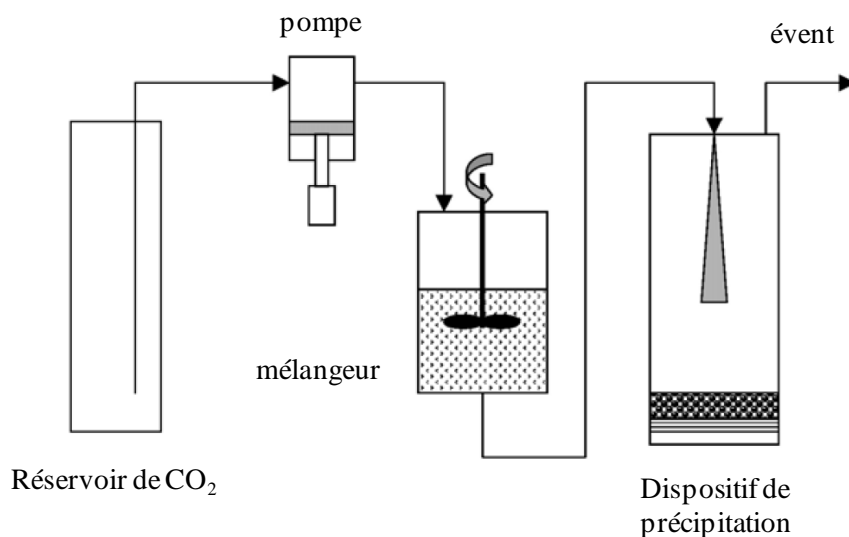


Figure 5: Schéma de principe du dispositif PGSS présenté par Jung et Perrut (Jung, 2001)

- Les procédés PCA (*Precipitation with a compressed Anti-solvent*) utilisant un Anti-solvant : Ce procédé développé par Gallagher *et al.* est une alternative au procédé RESS afin de passer outre la limitation des faibles solubilités des composés organiques dans le SC-CO₂ (Gallagher, 1989). Il est basé sur la capacité que possède un liquide à solubiliser une grande quantité de CO₂ gazeux (ici, l'anti-solvant). Le système est ainsi composé : soluté/solvant organique/anti-solvant (SC-CO₂). L'anti-solvant doit présenter une faible affinité envers le soluté et être partiellement miscible dans la solution (phase organique). Il existe des interactions entre le solvant et l'anti-solvant telles que la diffusion du CO₂ dans la phase organique et l'évaporation de cette dernière dans la phase gazeuse. Ainsi, ces phénomènes gouvernent la germination et la croissance des cristaux (Bristow, 2001). La sursaturation étant fonction de la diffusion et de l'évaporation des solvants, il est nécessaire de maximiser le transfert de masse en surface des particules en pulvérisant l'une des phases dans la seconde. Toutefois, la sursaturation dépend également de la concentration en soluté initiale et du ratio solvant/SCF (Werling, 1999). D'autre part, l'efficacité du mélange entre le SCF et la solution est un facteur important qui est contrôlé par la géométrie de la buse et la nature des solvants (création de flux laminaires ou turbulents). Enfin, la densité de l'anti-solvant est considérée comme le facteur clé du procédé et est facilement ajustable avec la pression et la température.

A ce jour, il existe différents dispositifs expérimentaux pour le procédé PCA qui peuvent être différenciés suivant le mode de mélange entre la solution et le SCF. Le procédé GAS (ou SAS) consiste à disperser de façon homogène le SCF dans un volume de solution alors que le procédé ASES consiste à pulvériser la solution dans un dispositif de précipitation contenant le

SCF. Enfin, le procédé SEDS consiste en la rencontre entre la solution et le SCF au niveau de la buse de pulvérisation permettant un mélange plus intime des deux fluides.

➔ **GAS** (*Gaseous AntiSolvent*) aussi appelé **SAS** (*Supercritical AntiSolvent*) :

Pour ce procédé, la pression est modulée par ajout de SC-CO₂ dans le fond du réacteur pour augmenter l'efficacité du mélange entre la solution et le SCF. Le schéma de principe est donné en Figure 6. La taille et la morphologie des particules produites ainsi que la distribution de tailles des particules (PSD pour *Particle Size Distribution*) sont ajustables avec la pression, la température, la quantité de SC-CO₂ ajoutée et la concentration initiale en soluté. Egalement, l'influence de la vitesse de pressurisation sur la taille et la morphologie des particules a été mise en évidence (Yeo, 2000).

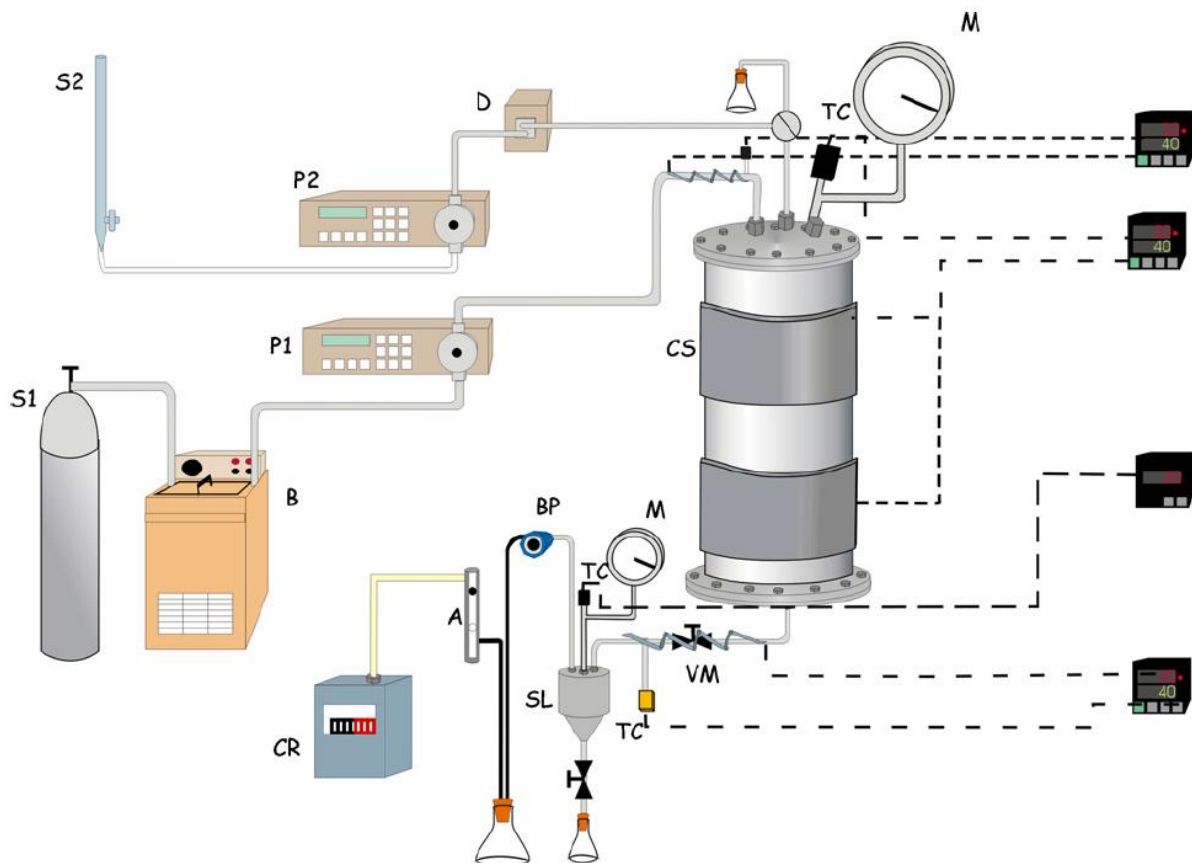


Figure 6: Schéma de principe des procédés SAS décrit par Reverchon et al. (Reverchon, 2007) ; S1 : source de CO₂, S2 : source liquide, B : bain de refroidissement, P1-P2 : pompes, D : soupape de sûreté, CS : réacteur, M : manomètre, TC : thermocouple, VM : vanne de régulation de débit, SL : séparateur gaz-liquide, BP : régulation de pression, A : rotamètre, CR : débitmètre

➔ **ASES** (*Aerosol Solvent Extraction System*) :

Ce procédé consiste en la pulvérisation de la solution contenant le soluté dans une chambre contenant du SC-CO₂. La dissolution du SCF dans les gouttes formées lors de la pulvérisation permet une augmentation de la sursaturation dans le mélange et ainsi la

formation de fines particules de taille uniforme. Afin de permettre la formation de gouttes de petites tailles, la solution doit être pompée sous une pression supérieure à la pression dans le dispositif de pulvérisation (pression du SCF). Un réservoir disposé en aval du dispositif de précipitation permet la séparation du solvant et du SCF. Le schéma de principe du procédé ASES est donné en Figure 7.

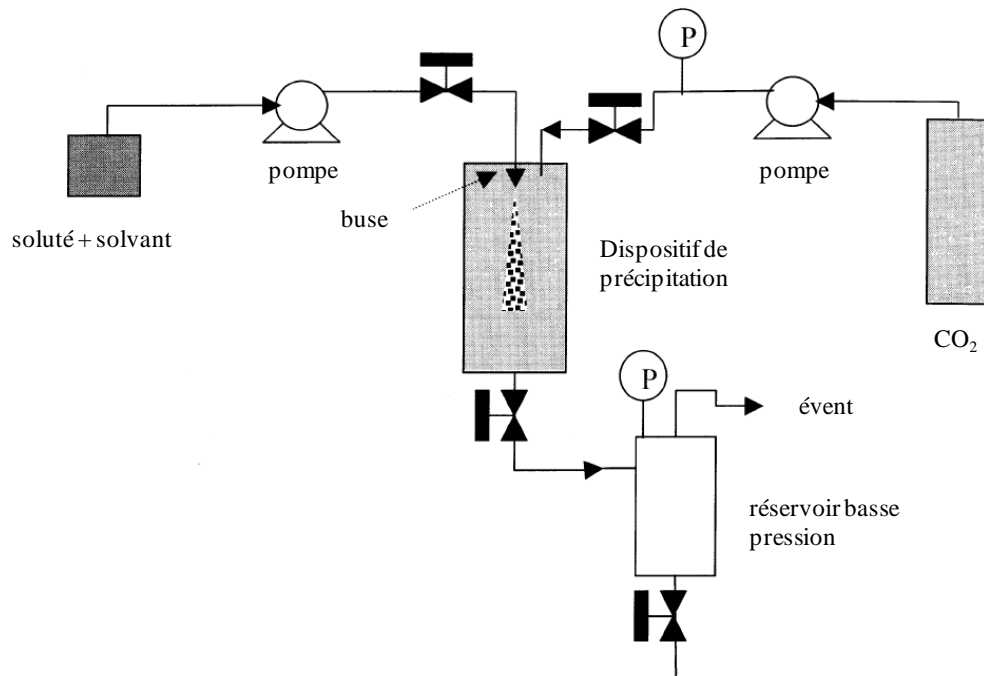


Figure 7: Schéma de principe du dispositif ASES présenté par Jung et Perrut (Jung, 2001)

➔ SEDS (*Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids*) (Hanna, 1995; Palakodaty, 1999; Moshashaée, 2000) :

Dans le cas du procédé SEDS, la solution contenant le soluté est pulvérisée en même temps que le SCF. Ainsi, la géométrie de la buse de pulvérisation est différente de celle utilisée dans le procédé ASES. En effet, il s'agit d'une buse co-axiale qui permet d'obtenir un mélange optimal des fluides (Figure 8). L'influence du mélange des fluides sur la taille et la distribution de tailles est ainsi illustrée. L'utilisation de cette buse co-axiale permet au dispositif SEDS d'être le plus reproductible des procédés utilisant un Anti-solvant. De plus, il est celui qui permet de mieux contrôler la nanostructure des poudres élaborées.

Cependant, d'autres techniques existent dans lesquelles le SCF devient le co-solvant : DELOS (*Depressurization of an Expanded Liquid Organic Solution*), CAN-BD (*Carbon dioxide Assisted Nebulization with a Bubble Dryer*) (Sievers, 2001), SAA (*Supercritical Assisted Atomization*) (Reverchon, 2003a; Reverchon, 2003b; Reverchon, 2004).

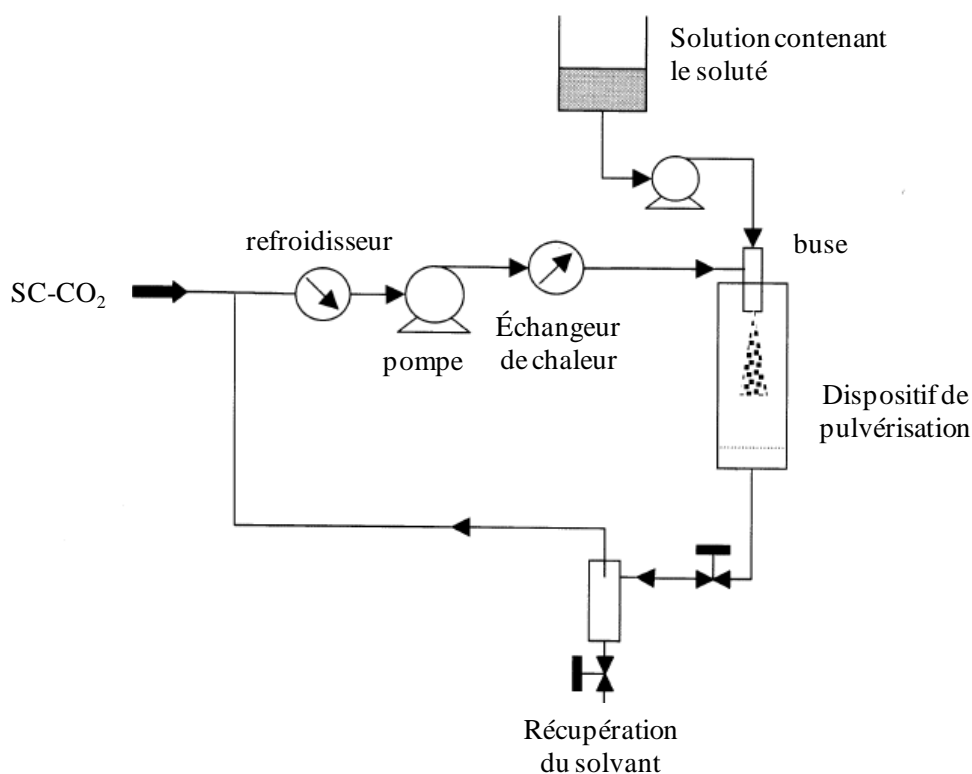


Figure 8: Schéma de principe du dispositif SEDS présenté par Jung et Perrut (Jung, 2001)

Maintenant que les procédés d'élaboration basés sur une transformation physique ont été présentés, ceux basés sur une transformation chimique le sont à leur tour.

1.1.4.2. Techniques basées sur une transformation chimique

Ces procédés sont basés sur la transformation chimique d'un réactif pour lesquels le SCF sert de solvant à la réaction ou bien pour lesquels une réaction a lieu entre un réactif et le fluide lui-même. Contrairement aux procédés décrits dans le paragraphe précédent, les procédés basés sur une transformation chimique ne concernent plus exclusivement l'utilisation de $SC-CO_2$.

Comme l'explique Byrappa et Yoshimura (Byrappa, 2001), le terme « hydrothermale » est utilisé pour caractériser les technologies pour lesquelles une réaction chimique hétérogène a lieu dans des conditions de pression supérieure à 1atm et de température supérieure à la température ambiante, quelque soit le solvant utilisé (aqueux ou non). La Figure 9 (Byrappa, 2007) montre les différents domaines scientifiques liés ou issus de la technologie hydrothermale. Cette figure est inspirée des travaux de Byrappa et Adschiri (Byrappa, 2007).

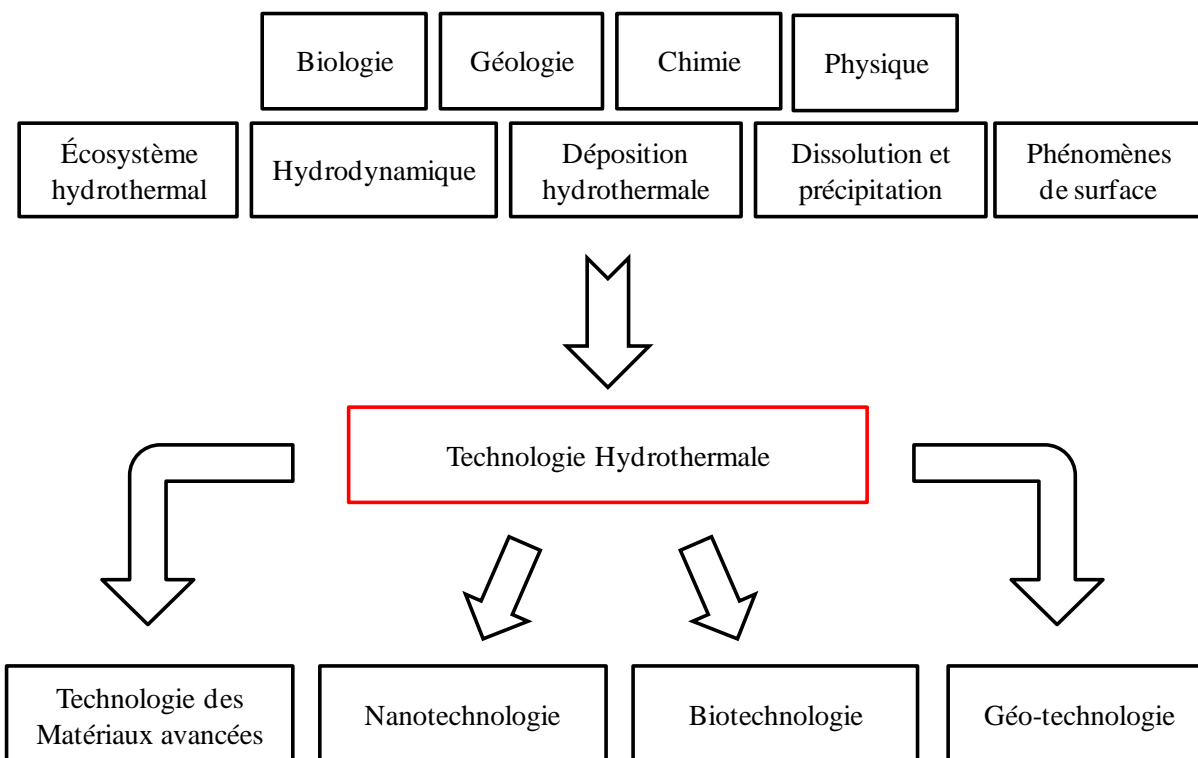


Figure 9: Illustration représentant les différents domaines scientifiques connectés à la technologie hydrothermale

Concernant les techniques de synthèse, de nombreux termes sont utilisés dans la littérature. Celui qui définit le plus précisément la synthèse en pression et en température dans un solvant quelconque est « la synthèse solvothermale ». Si le solvant choisi est l'eau, alors la synthèse est dite « hydrothermale ». Cela inclut les synthèses en chimie douce, les thermohydrolyses ainsi que les synthèses dans les conditions sous- et supercritiques. Des publications sur les conditions glycothermales (Lu, 2002a), alcothermales (Lu, 2002b; Davolos, 2003), ammonothermales (Chen, 2003) et autres (Pestov, 2003; Schwarz, 2006) sont également disponibles.

Les exemples donnés par la suite concernent majoritairement la synthèse dans l'eau en conditions sous- ou supercritiques. Cependant, des exemples d'élaboration de nanomatériaux en présence d'alcool et de CO₂ sont présentés.

Adschiri et Arai ont été les premiers à mettre en œuvre la synthèse hydrothermale en conditions supercritiques dans les années 1990. De nombreux articles ont été publiés depuis afin de montrer les avantages de ce type de synthèse pour la production de nanomatériaux (Adschiri, 1992b; Sue, 1999; Adschiri, 2001b; Hayashi, 2002; Hakuta, 2003). Comme décrit précédemment, les propriétés de l'eau sont liées à la température et à la pression du système. De par la chute de la constante diélectrique et de la densité quand P et T augmentent, la solubilité des matériaux inorganiques dans l'eau diminue. Cette chute de la

solubilité entraîne l'augmentation du degré de sursaturation, qui selon la théorie de la germination (*Volmer, 1926; Becker, 1935; Zel'dovich, 1943; Kashchiev, 1969; Katz, 1977*), est une composante de la vitesse de germination. Une vitesse de germination très élevée est ainsi attendue dans le cas de la synthèse en milieu SCW. Ce qui a pour conséquence la formation quasi-instantanée de nanoparticules inorganiques lorsque l'eau est chauffée rapidement. Les mécanismes réactionnels de formation d'oxydes métalliques en condition hydrothermale ont fait l'objet de nombreuses discussions (*Adschiri, 1992a; Adschiri, 1992b; Hakuta, 1998a; Hakuta, 1999b; Adschiri, 2000; Adschiri, 2001a; Adschiri, 2001b*). *Hakuta et al.* ont décrit les réactions de formation d'oxydes métalliques en SCW comme l'hydrolyse d'ions métalliques suivie de la déshydratation des précipités issus de l'hydrolyse (*Hakuta, 2003*). Lors de ces premières études sur la synthèse de nanoparticules en eau supercritique, *Adschiri et al.* ont postulé le mécanisme suivant pour la formation d'oxydes métalliques (*Adschiri, 1992a*) :



Cependant, ces mécanismes de formation ne tiennent pas compte des espèces réellement présentes en solution (lorsque le pH varie par exemple), contrairement à ce qui a pu être entrepris pour la synthèse hydrothermale classique (*Zhang, 2004b*). Le Tableau 2 résume les différents matériaux qui ont été synthétisés en milieu SCW, ainsi que les conditions de synthèse et les tailles de particules obtenues (tiré de *Adschiri, 2011*). Quelques exemples de ces matériaux sont illustrés par des images de microscopie sur la Figure 10.

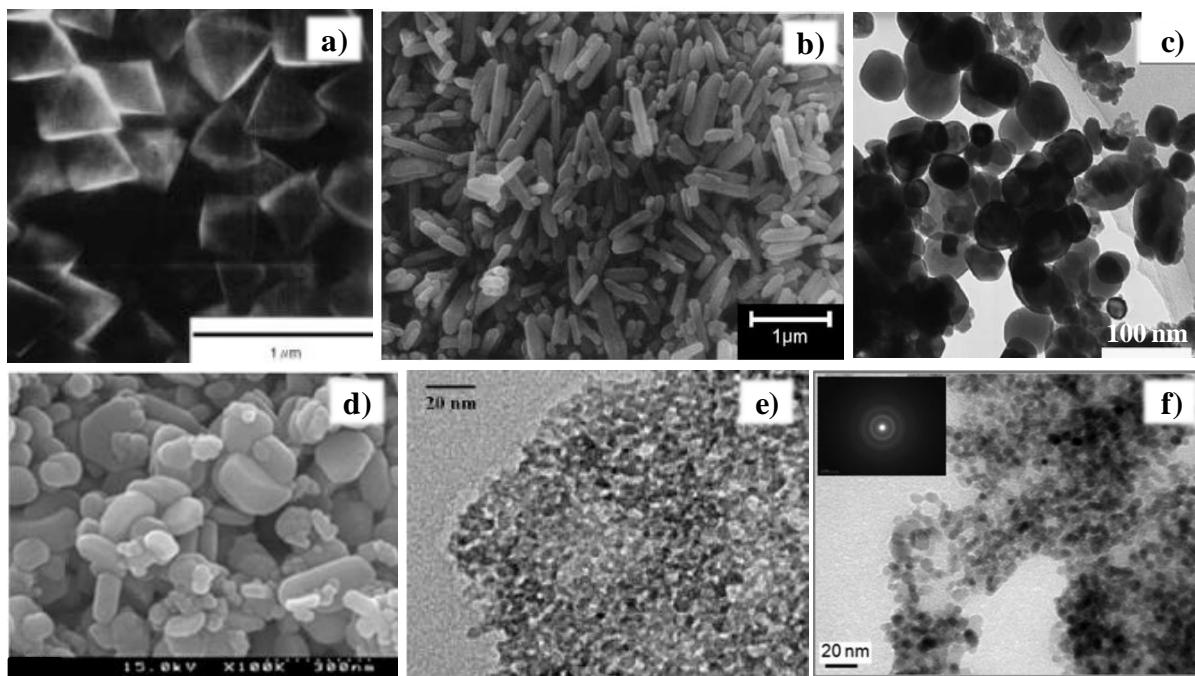


Figure 10: Images en microscopie électronique à balayage (b et d) et en transmission (a, c et e) de différents matériaux préparés par synthèses hydrothermales étendues au domaine SCW ; a) CeO_2 (Hakuta, 1998b), b) ZnO (Ohara, 2008), c) BaTiO_3 (Atashfaraz, 2007), d) LiCoO_2 (Shin, 2009), e) TiO_2 (Aimable, 2009b) et f) ZrO_2 (Demoisson, 2011b)

D'autres revues discutent de l'utilisation des SCF pour le développement de matériaux nanostructurés fonctionnels (Cansell, 2009) et leur utilisation dans des domaines tels que les applications biomédicales (Williams, 2002; Byrappa, 2008) ou la catalyse (Hayashi, 2002; Levy, 2006). Aymonier *et al.* (Aymonier, 2006) ont montré la possibilité de modifier les structures et les compositions chimiques des matériaux en fonction des paramètres de synthèse et ainsi de préparer des matériaux avec des architectures spécifiques (nanotubes, nanofils, nano-bâtonnets...). Les travaux récents de l'équipe du Pr. Adschiri portent sur l'élaboration de nanomatériaux hybrides organique-inorganique. Cela consiste en la synthèse de nanoparticules inorganiques modifiées par des polymères (Mousavand, 2006; Rangappa, 2007; Ohara, 2008; Adschiri, 2012). Ces matériaux sont considérés comme étant prometteurs puisqu'ils combinent les avantages des polymères (allègement des structures...) et ceux des composés inorganiques (propriétés mécaniques...). Le caractère composite de ces matériaux leur confère des propriétés modulables permettant ainsi d'envisager leur utilisation dans un grand nombre de domaines.

Produits	Taille de particules (nm) (avec surfactants)	Références // (avec surfactants)
AlOOH	20-1000 (5-20)	(Adschiri, 1992a; Adschiri, 1992b; Hakuta, 1999a) // (Mousavand, 2007a; Mousavand, 2007b)
CeO_2	20-300 (2-10)	(Hakuta, 1998b) // (Zhang, 2007; Takami, 2008; Taguchi, 2009; Zhang, 2011a)
Co_3O_4	≈ 100 (5-20)	(Adschiri, 1992a) // (Ohara, 2008; Mousavand, 2009)
$\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}$	50-100 (5)	(Togashi, 2010)
$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	≈ 50 (5-20)	(Adschiri, 1992a) // (Takami, 2007; Ohara, 2008)
Fe_3O_4	≈ 50	(Adschiri, 1992a) // (Takami, 2007; Togashi, 2011)
$\text{Gd}(\text{OH})_3$	≈ 20	(Adschiri, 1992a)
NiO	≈ 200 (5-20)	(le Clercq, 2001) // (Ohara, 2008)
Ni	≈ 500	(le Clercq, 2001)
Ni	≈ 500	(le Clercq, 2001)
TiO_2	≈ 20 (5-20)	(Adschiri, 1992a) // (Mousavand, 2007a)
TiO_2	≈ 20	(Adschiri, 1992a)
ZnO	≈ 20	(Ohara, 2004) // (Mousavand, 2010)
ZrO_2	≈ 20	(Adschiri, 1992a)
CoAl_2O_4	5 (5)	(Rangappa, 2007)
$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	50-1000	(Hakuta, 1998a)
BaTiO_3	50-1000	(Atashfaraz, 2007)
MgFe_2O_4	≈ 20	(Sasaki, 2010)
LiCoO_2	20-500	(Kanamura, 2000a; Adschiri, 2001a; Shin, 2009)
LiMn_2O_4	10-20	(Kanamura, 2000b)
YAG ($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$)	20-600	(Hakuta, 1999b; Sue, 2004a)
$\text{Al}_5(\text{Y}, \text{Tb})_3\text{O}_{12}$	20-600	(Hakuta, 1999b; Sue, 2004a)

Tableau 2 : Tableau récapitulatif de matériaux élaborés par synthèses hydrothermales en conditions supercritiques (Adschiri, 2011)

Les exemples présentés sur la Figure 10 et dans le Tableau 2 montrent l'intérêt de la synthèse hydrothermale en condition supercritique pour la préparation de nanoparticules. Cependant, un problème subsiste : la mise en température et pression des solutions. Pour y répondre, Adshiri *et al.* ont développé en 1992 un dispositif fonctionnant en continu (Adschiri, 1992a) dont le schéma de principe est donné Figure 11.

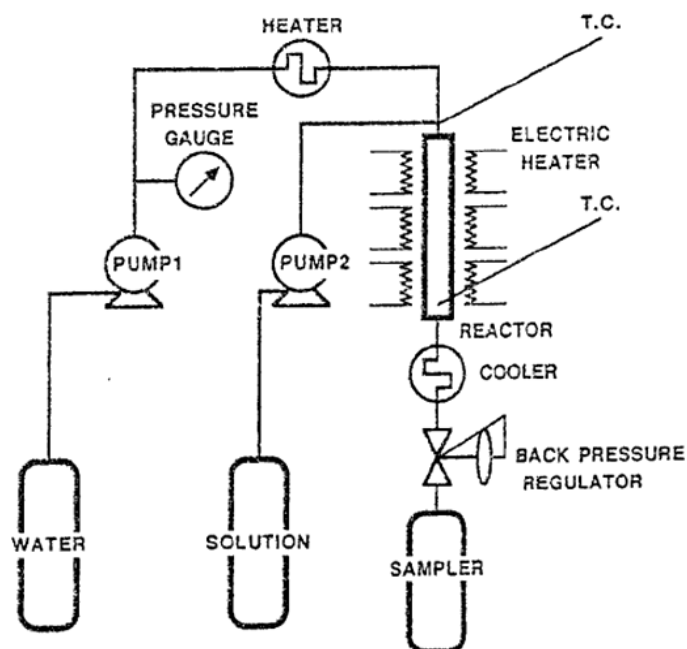


Figure 11: Schéma de principe du dispositif permettant la synthèse hydrothermale en continu étendue au domaine supercritique développé par Adshiri *et al.* (Adschiri, 1992a)

En plus de permettre une montée rapide en température des réactifs, ce type de dispositif permet également d'avoir des temps de réaction très courts, de l'ordre de quelques secondes. Les temps de séjour dans le réacteur sont également réduits et fonction du volume du réacteur, du débit du fluide et de sa densité. Différentes équipes de recherches ont depuis développé leur propre dispositif de synthèse en continu (Cansell, 1999; Schild, 1999; Cabañas, 2000; Lester, 2006; Atashfaraz, 2007; Aimable, 2009b; Tighe, 2012). Un autre avantage des dispositifs fonctionnant en continu est la possibilité de produire des quantités importantes de poudres. C'est dans ce but que l'entreprise Hanwha Chemical®, basée à Séoul en Corée du Sud, a été créée. Elle a été la première entreprise à implanter une usine de production de LiFePO_4 par synthèse hydrothermale en continu et en condition supercritique d'une capacité de 1000 tonnes/an (Adschiri, 2011) (Figure 12). Hanwha Chemical a également développé une installation d'une capacité de 4 kg/h de poudre sèche et est désormais en mesure de produire une large variété d'oxydes métalliques (Adschiri, 2011).



Figure 12: Photographie du site de production de poudre de LiFePO_4 par synthèse hydrothermale de Hanwha Chemical, Séoul (Corée du Sud)

Grâce aux vitesses de germination élevées et aux faibles temps de séjour des particules en température dans ces procédés continus, il est possible de produire des matériaux dont la taille, la forme et la distribution de tailles sont maîtrisées par synthèse hydrothermale en condition supercritique. Cependant, aucune proposition de mécanismes de formation de nanoparticules en milieu eau supercritique n'a été publiée à ce jour. D'autre part, de nouvelles techniques ont été utilisées pour le développement de réacteurs permettant l'élaboration de matériaux nanostructurés telles que la simulation numérique (*Lester, 2006; Akroyd, 2011*). Le principe sur lequel repose cette méthode ainsi que l'état de l'art concernant la simulation de la formation de nanoparticules dans des procédés de synthèse hydrothermale en continu sont explicités dans le paragraphe dédié au développement d'un modèle de calcul numérique (paragraphe I.3. page 41).

I.1.5. Caractérisation *in situ* des matériaux en milieu supercritique

La méthode classique utilisée pour étudier les étapes réactionnelles en milieu fluide supercritique consiste en l'analyse *ex situ* des matériaux élaborés à l'aide de réacteurs fermés (*Sato, 2008*). Il est ainsi possible d'estimer l'influence des paramètres opératoires sur la formation du matériau en l'étudiant par des techniques classiques de microscopie électronique et/ou de diffraction de rayons X. Cette méthode donne de bons résultats lorsque les réactions étudiées ont des cinétiques lentes. Or, dans le cas de la synthèse en milieu supercritique, la modification des propriétés du solvant permet d'obtenir des réactions avec des cinétiques très rapides. Afin de contourner cette limitation, une méthode d'analyse *in situ* des réactions en milieu solvothermal, basée sur l'utilisation des rayons X, a été récemment développée. Cette méthode consiste en l'analyse de la formation du matériau par diffusion des

rayons X aux grands et petits angles (WAXS et SAXS, respectivement) ainsi que par l'étude de la « *pair distribution function* » (PDF). Cette dernière permet d'analyser l'arrangement atomique (la structure) des matériaux amorphes ou cristallisés en étudiant de façon probabiliste la distance entre deux atomes. Combinée à une analyse SAXS *in situ* permettant de détecter les différences de densités électroniques à l'échelle nanométrique, il est possible de déterminer la distribution de tailles et de morphologies de n'importe quelles particules. Enfin, l'ajout d'une analyse WAXS *in situ* permet de révéler les phases présentes, les tailles moyennes de cristallites et leurs structures. L'association de ces trois techniques a ainsi un potentiel énorme lorsque l'on envisage l'étude de la germination et de la croissance de nanoparticules. Cependant, pour mener à bien une telle étude dans le cas de la synthèse en milieu supercritique, il a été nécessaire de développer un dispositif permettant de supporter les conditions extrêmes de pression et de température et qui permettrait également l'utilisation de rayons X avec des énergies de l'ordre de 10 à 20keV (rayonnements X provenant d'un Synchrotron de petite taille). Un tel dispositif a été développé en 2010 par l'équipe du Pr Bo Iversen de l'Université d'Aarhus (Danemark) (Becker, 2010) et a permis d'étudier la formation de divers nano-oxydes (SnO_2 , CeO_2 , YSZ...) en conditions solvothermales (Becker, 2010; Jensen, 2012; Tyrsted, 2012a; Tyrsted, 2012b).

Cependant, dans la suite de cette étude, la méthode classique d'étude de la formation des nanoparticules associant de la microscopie électronique et de la diffraction des rayons X a été utilisée. Elle a été utilisée avec succès dans de nombreuses études avant le développement de la méthode SAXS/WAXS/PDF.

I.1.6. Bilan

En conclusion, certains procédés (industriels ou prototypes) développés pour l'élaboration de matériaux nanostructurés et utilisant les fluides supercritiques comme solvant ont été décrits. L'accent a été porté sur la synthèse hydrothermale de matériaux inorganiques, plus précisément d'oxydes métalliques et des exemples de matériaux synthétisés ont été donnés. L'ensemble de ces travaux montre qu'il est possible de contrôler la taille, la morphologie et la distribution de tailles des particules en fonction des paramètres opératoires (température, pression, pH, concentration de précurseurs, débits de solutions, ajout de surfactant ou encore possibilité de fonctionnaliser la surface des particules). Cependant, aucun de ces auteurs n'a publié de mécanismes de germination et de croissance de nanoparticules d'oxydes métalliques en milieu eau supercritique. En effet, l'étude de ces phénomènes par des suivis *in situ* est

rendue délicate à cause des conditions extrêmes de température et de pression dans de tel procédé. A partir de la liste de matériaux détaillée précédemment, un matériau dit de « référence » a été choisi pour mener à bien notre étude portant sur les mécanismes de formation des nanoparticules en conditions SCW. Le choix de ce matériau et l'état de l'art sur sa synthèse font l'objet du prochain paragraphe.

I.2. Synthèse de ZnO en milieu supercritique

I.2.1. Choix de l'oxyde de zinc comme matériau modèle

L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes de formation de nanoparticules en milieu eau supercritique. Comme montré précédemment (Tableau 2), ce milieu est favorable à la synthèse d'oxydes métalliques (et quelques fois d'hydroxydes), c'est pour cette raison que cette étude porte sur leur mise en œuvre. Les conditions limitant le choix de l'oxyde métallique utilisé sont décrites dans le paragraphe suivant.

La formation de phases secondaires ne doit pas intervenir lors de la synthèse du matériau désiré. Pour cela, le cation métallique choisi comme « référence » ne doit présenter qu'une seule valence et l'oxyde ne doit cristalliser que dans une seule structure cristallographique stable. Cela exclut l'utilisation de composés tels que les oxydes de cuivre et de titane car deux oxydes existent pour le cuivre (CuO et Cu_2O) et l'oxyde de titane TiO_2 cristallise selon trois structures cristallographiques dont au moins deux sont stables (anatase, rutile et brookite avec des structures et paramètres de mailles différents). De plus, la préparation du matériau par hydrolyse/déshydratation (*Adschiri, 1992a; Hakuta, 2003*) doit être aisée (peu de réactifs) et ne doit pas permettre la stabilisation d'hydroxyde métallique dans les conditions supercritiques. Cette condition exclut l'étude de la formation de l'oxyde d'aluminium puisque ce dernier n'est pas obtenu en une seule étape par synthèse hydrothermale en condition supercritique (*Lock, 2010*), une étape de calcination est nécessaire à l'obtention d' Al_2O_3 . D'autres oxydes tels que La_2O_3 et Y_2O_3 sont obtenus après calcination des phases hydroxydes (*Demoisson, 2011b*). De plus, de nombreuses études portant sur les conditions de synthèse, les propriétés et les applications du matériau choisi doivent être disponibles dans la littérature puisque le but n'est pas le développement d'un nouveau composé. De plus, le coût des matières premières ne devra pas être excessif et l'exposition à ces dernières ne devra pas entraîner de risques pour les utilisateurs. Enfin, ce matériau doit également avoir un intérêt économique pour de futures applications.

Une fois ces contraintes analysées, le choix du matériau modèle s'est porté sur l'oxyde de zinc (ZnO). Les propriétés, les applications ainsi que des études concernant les différentes voies de synthèse de ce matériau sont détaillées dans la partie suivante.

I.2.2. Etat de l'art

L'oxyde de zinc est un matériau existant à l'état naturel, connu sous le nom de zincite. Il se présente sous forme de cristaux de couleurs variables entre le jaune et le rouge selon le taux d'impuretés dans les cristaux (principalement du manganèse). Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc est blanc (Klingshirn, 2007a). Il existe trois structures cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : une structure hexagonale de type wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$) et deux structures cubiques (type zinc-blende, $F\bar{4}3m$ et type *rocksalt*, $Fm\bar{3}m$) comme illustré sur la Figure 13 (Ozgur, 2005). La structure wurtzite est la forme la plus stable thermodynamiquement. La structure zinc blende est une phase métastable qui ne peut être stabilisée que par croissance épitaxiale sur un substrat de structure cubique alors que la structure de type NaCl n'a été observée jusqu'à présent que dans le cas de l'utilisation de pressions élevées proches de 9GPa (Ozgur, 2005).

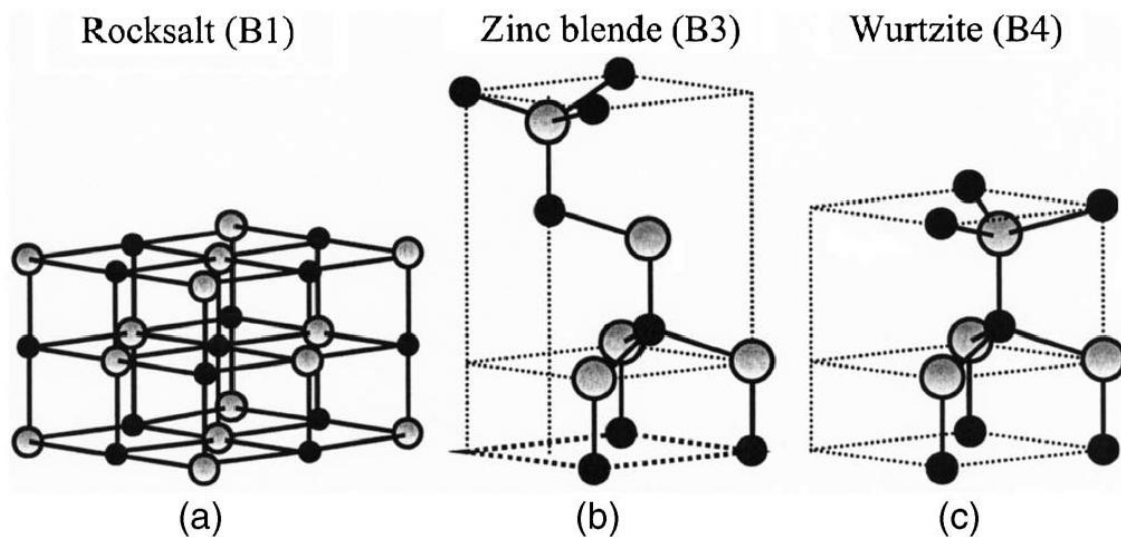


Figure 13: Différentes structures de l'oxyde de zinc : a) structure *rocksalt*, b) structure zinc blende et c) structure wurtzite (Ozgur, 2005)

Puisque la maille hexagonale est la plus stable, davantage de détails sur sa structure sont donnés, notamment sur l'existence de faces polaires dans les cristaux de ZnO. En effet, les faces les plus polaires sont les faces (0001) et $(000\bar{1})$ qui correspondent à la direction \vec{c} du cristal (Figure 14). La différence de polarité entre les faces entraîne une différence d'énergie entre les surfaces dans le cristal (Li, 1999; Wang, 2004). Ces énergies de surface vont jouer un rôle important dans la morphologie du cristal final puisque les vitesses de croissance sont

dépendantes de ces énergies (Schröer, 1994; Wander, 2000a; Wander, 2000b; Demianets, 2001; Wander, 2001; Dem'yanets, 2002; He, 2013). Plus l'énergie de surface est élevée, plus la vitesse de croissance selon cette direction est grande et ainsi plus cette face cristallographique a tendance à disparaître (Li, 1999). La Figure 14 représente la morphologie d'un cristal idéal préparé par synthèse hydrothermale (Laudise, 1960; Laudise, 1964; Li, 1999).

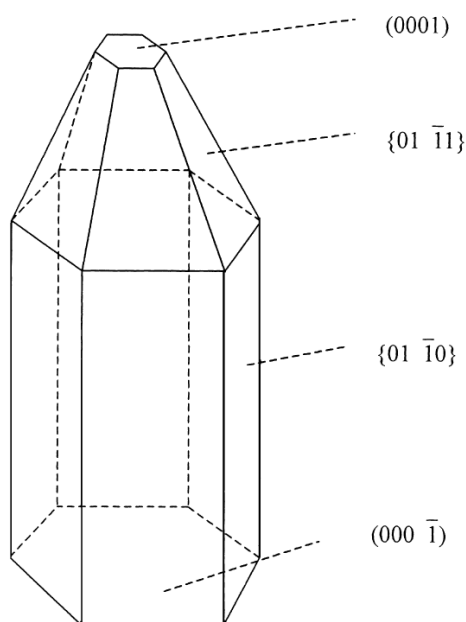


Figure 14: Morphologie des cristaux de ZnO présentant les faces les plus polaires (Li, 1999)

De par sa structure hexagonale anisotrope, ce matériau possède des propriétés de piézoélectricité ainsi que de pyroélectricité (Ozgur, 2005). ZnO est également un semi-conducteur de type n, possédant un large gap électronique de 3,37eV. Les chercheurs ont commencé à s'intéresser à ZnO dans les années 1930 pour ses propriétés semi-conductrices. A la fin des années 1970, les études portaient sur la croissance, le dopage, le transport, la structure de bandes, la luminescence et l'effet laser entre autres (Bonasewicz, 1981; Grunze, 1981; Hirschwald, 1981a; Hirschwald, 1981b; Klingshirn, 1981; Hönerlage, 1985). Les investigations concernant ZnO ont cessé entre les années 1980 et le milieu des années 1990, de par l'impossibilité de préparer du ZnO dopé de type p, indispensable pour la préparation de dispositif optoélectronique à base de ZnO. Le regain d'intérêt pour ce composé à partir du milieu des années 1990 est dû à la possibilité de faire croître des couches de façon épitaxiale, de former des nano-bâtonnets (*nanorods*) ou encore des *quantum dots* en vue de développer de nouvelles applications. De nombreuses publications répertorient les applications présentes et futures de ZnO (Wang, 2004; Klingshirn, 2007a; Klingshirn, 2007b; Moezzi, 2012). Elles

sont détaillées dans le paragraphe suivant et montrent l'amélioration des propriétés de ZnO en fonction des techniques de synthèse et de la morphologie des cristaux.

1.2.2.1. Applications de ZnO

Actuellement, une large quantité de ZnO est utilisée dans l'industrie du caoutchouc (*Klingshirn, 2007a*). En effet, l'oxyde de zinc est utilisé pour son influence positive sur le procédé de vulcanisation du caoutchouc et son apport dans l'amélioration de la conductivité thermique du pneumatique (*Brown, 1957*). ZnO est un matériau qui absorbe les rayonnements UV ce qui en fait le candidat parfait pour des applications en cosmétique (crèmes solaires, Figure 15a) ou encore dans des dispositifs innovants (revêtements antireflets) (*Dransfield, 2000; Du, 2012; Lewicka, 2013*). Afin d'évaluer les risques médicaux d'un contact prolongé des nanoparticules de ZnO avec la peau, des études de toxicité ont été menées (*Sharma, 2009; Kumari, 2011*). Les premiers résultats montrent que ces nanoparticules sont susceptibles de provoquer des ruptures dans les molécules d'ADN et induire des mutations pouvant aboutir au déclenchement de processus cancéreux. Elles pourraient également être vecteurs de mort cellulaire. Les auteurs de ces études soulignent donc le besoin de précautions avec l'emploi des nanoparticules de ZnO pour les applications dermatologiques. En électronique, ZnO est utilisé pour ses propriétés de semi-conducteur, notamment dans des varistances dopées avec des particules métalliques ou céramiques (*Chen, 1991; Manohar, 1991; Fan, 1995; Shirai, 2003; Yan, 2003; Akiyama, 2012*).

Différents dispositifs électroniques à base de ZnO sont en cours de développement dont les diodes électroluminescentes LED (*light-emitting diode*) (*Willander, 2009; Choi, 2010b*) qui serviraient d'émetteurs UV pour la purification d'eau (Figure 15b) par exemple ou encore les transistors en films minces transparents (TTFT pour *transparent thin-film transistor*) (*Hoffman, 2004; Ohtomo, 2006*). Il sera également possible de trouver du ZnO sous forme d'oxyde conducteur transparent (TCO pour *transparent conducting oxide*, Figure 15c) (*Minami, 1984; Kuppasami, 2002*) dans les panneaux solaires (*Chen, 2012; Wang, 2012*) ou les écrans à cristaux liquides (*Oh, 2006*). Quelques applications pour lesquelles la possibilité de contrôler la morphologie des particules de ZnO s'avère un avantage, sont en développement. Il s'agit en l'occurrence de dispositifs à émission de champ (*Frohman, 1969; Ozgur, 2005; Ramgir, 2006; Xu, 2006*) ou de nouveaux photo-détecteurs UV (*Suehiro, 2006*). En ce qui concerne les applications de ZnO basées sur la chimie du matériau, différents détecteurs de gaz ont été créés (*Comini, 2002; Shen, 2005*).

Par ailleurs, l'utilisation de nano-bâtonnets de ZnO comme têtes de lecture/gravure dans les dispositifs de stockage de données magnétiques (Tian, 2012) est une application qu'il reste à développer. Pour cela, il faut conférer à ces particules des propriétés ferromagnétiques à température ambiante en les dopant avec un métal (Mn, Co, Fe...) pour augmenter leur aimantation (Ozgur, 2005).

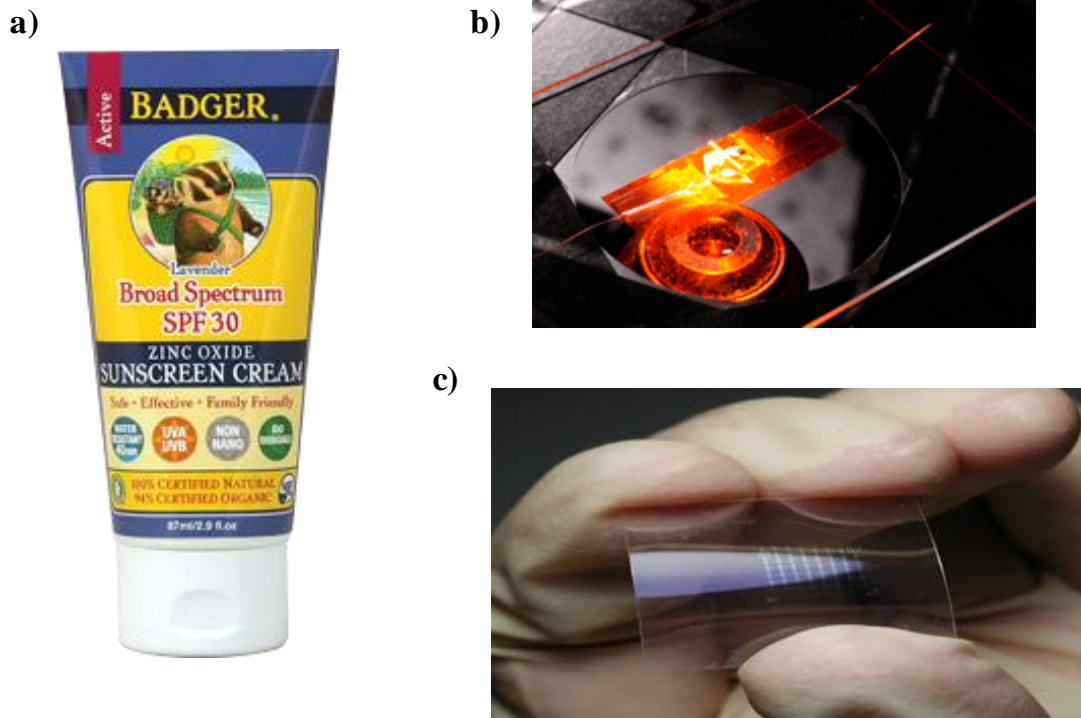


Figure 15: Illustrations de plusieurs applications de ZnO; a) Crème solaire développée par Badger® (Badger), b) LED UV élaborée à l'Institut de Technologie de Géorgie (Georgia Tech, Atlanta, GA, USA) (Wang, 2004; Wang, 2011c) et c) TCO flexible à base d'un oxyde amorphe élaboré à l'Institut de Technologie de Tokyo (Japon) (Nomura, 2003; Hosono, 2004)

Certaines propriétés et applications de ZnO ont été succinctement présentées, cependant des articles de revue plus détaillés ont été publiés (Wang, 2004; Ozgur, 2005; Klingshirn, 2007a; Klingshirn, 2007b). Un état de l'art de la synthèse hydrothermale de ZnO, à la fois en conditions TPN et en milieu supercritique, est donc entrepris. Il faut cependant noter que l'élaboration de ZnO dans d'autres milieux que l'eau a déjà été réalisée, notamment en milieu alcoolique pour des températures inférieures à la température critique du solvant (Pacholski, 2002; Viswanatha, 2006; Viswanatha, 2007a; Viswanatha, 2007b; Viswanatha, 2007c; Segets, 2009; Santra, 2010; Vega-Poot, 2010; Golic, 2012; Segets, 2012). Dans le paragraphe suivant, l'accent est porté sur l'influence des paramètres de synthèse sur la morphologie des particules et la proposition de mécanismes de formation des nanoparticules pour la synthèse hydrothermale dite classique. En milieu supercritique, la même analyse est menée pour les paramètres opératoires, cependant le manque de données vis-à-vis des mécanismes de formation des particules est constaté.

1.2.2.2. Synthèse hydrothermale classique

La synthèse hydrothermale de poudres monodisperses de ZnO s'est accélérée entre la fin des années 1990 et le début des années 2000, avec cependant quelques publications parues dans les années 1980 (Nishizawa, 1984; Chittofrati, 1990). La majorité des articles évoque l'influence des conditions de synthèse hydrothermale (le pH, la température, la nature des précurseurs ou encore la présence de surfactant) sur la morphologie et la taille des particules (Chen, 1999; Lu, 2000; Hochepiéd, 2003; Uekawa, 2004; Zhang, 2004a; Zhang, 2004b; Gao, 2005; Ismail, 2005; Yu, 2007; Baruah, 2009b; Baruah, 2009a; Gao, 2010; Samaele, 2010). Dans le cas d'une synthèse hydrothermale libre de toute substance organique, un mécanisme de croissance des nanoparticules de ZnO a été proposé en conditions sous-critiques (Zhang, 2004b). Dans ce dernier, un pH élevé en solution (pH=13,5) favorise la formation de fleurs de ZnO composées de nano-bâtonnets. Par contre, un pH plus faible (pH=12) favorise la formation de nanoparticules de ZnO. La Figure 16 présente le mécanisme proposé dans cette étude (Zhang, 2004b). La modification de la morphologie des particules de ZnO en fonction du pH s'explique par l'évolution de la nature et de la proportion des espèces solubles du zinc en solution (Dirkse, 1954; Khodakovskiy, 1975; Plyasunov, 1988; Ziemniak, 1992; Wesolowski, 1998; Bénézech, 1999; Degen, 2000; Zhang, 2001; Bénézech, 2002; Goux, 2005). En effet, l'augmentation du pH favorise la formation en solution d'espèces telles que Zn(OH)_2 et Zn(OH)_4^{2-} . Cette dernière espèce a été considérée par Li *et al.* comme étant responsable de la croissance des particules (Li, 1999).

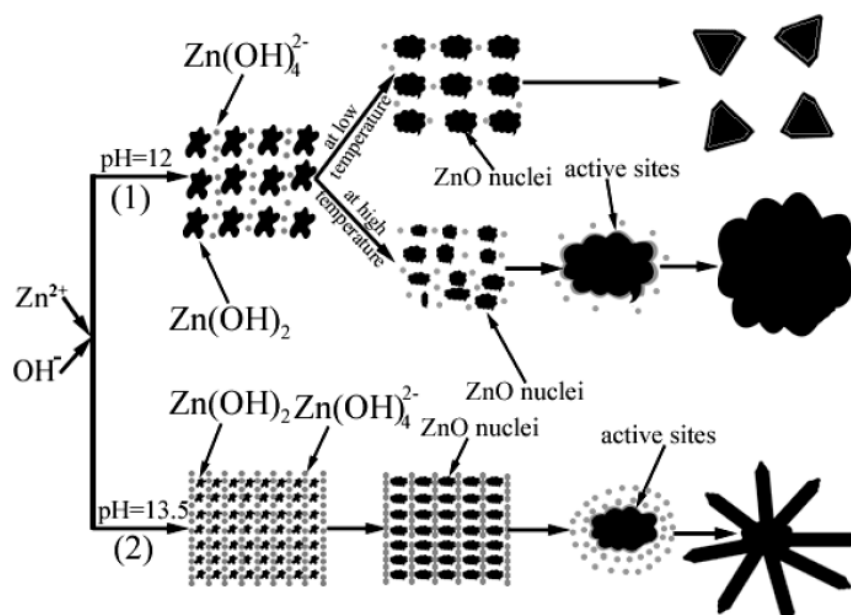


Figure 16: Mécanisme de germination-croissance de particules de ZnO pour la synthèse en condition hydrothermale (sans substances organiques) proposé par Zhang *et al.* (Zhang, 2004b)

Zhang *et al.* ont également étudié l'influence de la température sur la morphologie et la taille des particules comme illustrée par la Figure 17. Pour un pH égal à 12, l'augmentation de la température provoque une augmentation de la taille des particules avec un changement de morphologie entre 160°C et 200°C. La formation de bâtonnets est observée à un pH de 13,5 pour des températures supérieures à 160°C et l'organisation de ces derniers en forme de fleurs est notée pour une température de 200°C. Des particules de ZnO possédant cette morphologie ont déjà été observées (Oliveira, 2003; Xiao, 2009; Xie, 2009; Li, 2010).

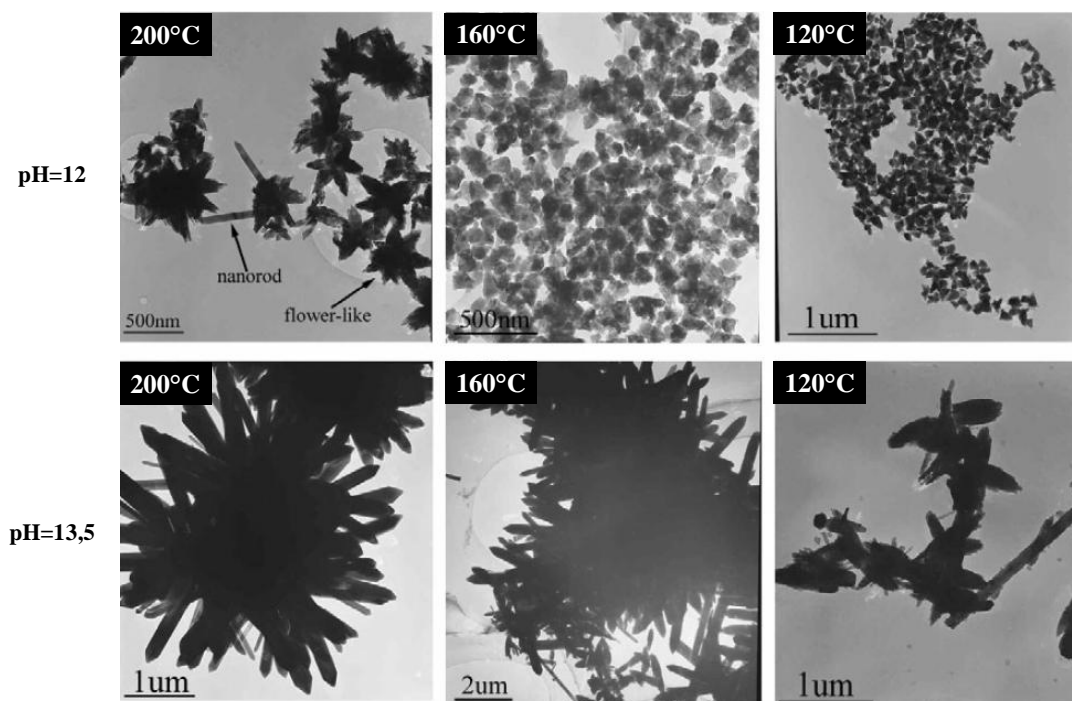


Figure 17: Images MET illustrant l'influence du pH et de la température sur la morphologie des particules de ZnO dans l'étude de Zhang *et al.* (Zhang, 2004b)

Cette équipe a mené la même étude mais cette fois en présence de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). La présence de ce surfactant au cours de la synthèse a montré la formation de fleurs à 120°C et pour un pH de 12 (Figure 18) alors que des nanoparticules étaient observées en l'absence de surfactant (Figure 17). Cette modification de morphologie est attribuée à l'interaction entre les espèces du zinc en solution et le complexe cationique CTA^+ pour former des agents de complexation qui s'adsorbent en surface des cristaux de ZnO. Cette adsorption en surface des cristaux diminue les énergies de surface, générant ainsi des sites de croissance. La Figure 18 présente le mécanisme proposé dans cette étude (Zhang, 2004a).

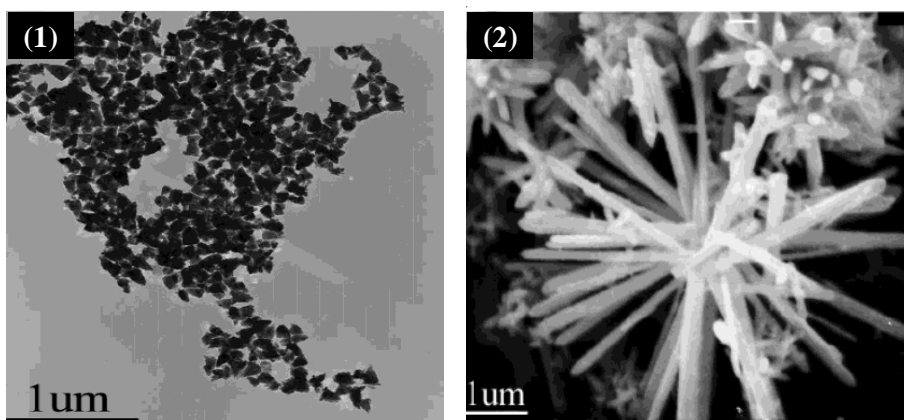
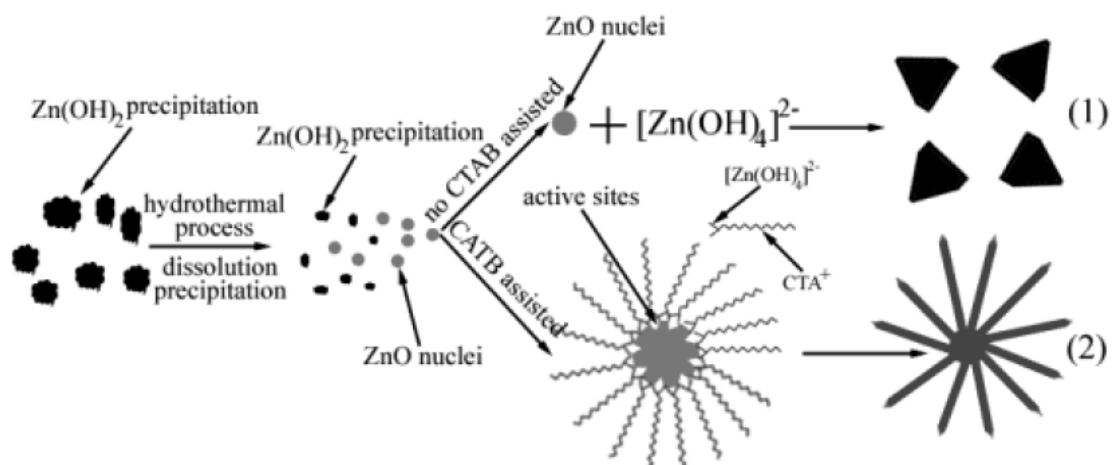


Figure 18: Mécanisme de germination-croissance des particules de ZnO pour la synthèse hydrothermale en présence de CTAB proposé par Zhang *et al.* (Zhang, 2004a)

De la même façon que précédemment, d'autres auteurs ont observé des phénomènes similaires de modification de morphologies des particules de ZnO en présence de surfactant (Ismail, 2005; Wang, 2011a). Un tableau récapitulant les différentes morphologies observées en fonction du surfactant utilisé a été proposé (Chen, 1999) (Tableau 3).

D'autres travaux portant sur l'élaboration de ZnO ont été menés et ont montré que l'obtention de particules de ZnO ne se fait pas en une seule étape mais implique la cristallisation de l'hydroxyde de zinc ϵ et sa transformation en ZnO par voie solide ou par dissolution/reprécipitation (Ghotbi, 2010; Li, 2010; Nicholas, 2012). Ces particules d'hydroxyde présentent une morphologie polyédrique (McBride, 2003; Xie, 2009; Wang, 2011b; Jia, 2012).

Selon Feitknecht, il existe cinq formes allotropiques solides de l'hydroxyde de zinc dénommées α , β , γ , ϵ et « amorphe » (Feitknecht, 1933; Feitknecht, 1947; Feitknecht, 1949; Schindler, 1964; Giovanoli, 1966). Elles se différencient par leurs structures cristallographiques qui sont hexagonales pour α , orthorhombiques pour β et ϵ et non définies pour γ . Cependant la phase ϵ est la plus stable à 25°C (Pourbaix, 1963).

En résumé, il semble difficile de préparer des particules de ZnO de morphologie sphérique et de taille inférieure à 50nm par synthèse hydrothermale. De plus, par cette voie de synthèse, les morphologies observables sans ajout de surfactant sont limitées. Or, l'enjeu actuel est la préparation de poudres pures et de morphologie contrôlée dont les particules élémentaires sont nanométriques. C'est pour cette raison que l'élaboration de nanoparticules via des procédés fonctionnant en conditions supercritiques est étudiée. En effet, les propriétés des fluides supercritiques permettent de préparer des particules de ZnO de tailles nanométriques et de morphologie contrôlée (Byrappa, 2008). Un état de l'art de la synthèse de nanoparticules de ZnO en milieu supercritique (CO₂, H₂O et autres) est entrepris dans le paragraphe suivant.

Surfactants	Propriétés des particules	
	Morphologie	Taille (nm)
Tributylamine	Bâtonnets	200-300
Triéthylamine	Bâtonnets	100-300
Triéthanolamine	Ellipses	100-300
Diisopropylamine	Bâtonnets	200-400
Phosphate d'ammonium	Bâtonnets	200-500
Hexane-1,6-diol	Bâtonnets	300-700
Isopropylamine	Bâtonnets/ Feuilletés	-
Amino cyclohexane	Feuilletés	300-500
n-butylamine	Feuilletés	200-400
Chlorure d'ammonium	Feuilletés	50-200
Hexaméthylènetétramine	Flocons de neige	20-50
Ethylène glycol	Ellipses	40-100
Ethanolamine	Polyèdres	50-200

Tableau 3: Evolution de la morphologie et de la taille des particules de ZnO en fonction de la nature du surfactant

1.2.2.3. Synthèse au-delà du point critique

Cette partie est dédiée à l'étude bibliographique sur la synthèse de l'oxyde de zinc en conditions supercritiques. Les résultats issus de ces travaux sont regroupés selon la nature du fluide supercritique. Tout d'abord les résultats obtenus en CO₂ supercritique puis dans l'eau, et enfin dans des milieux tels que le méthanol ou un mélange eau-éthanol sont présentés.

I.2.2.3.1. Du dioxyde de carbone (SC-CO₂)

Les applications qui utilisent du SC-CO₂ sont focalisées majoritairement sur l'élaboration de composés biologiques et pharmaceutiques (Williams, 2002). Cependant, il est possible de trouver quelques références concernant la préparation de particules inorganiques, plus précisément de ZnO, en milieu SC-CO₂ (Reverchon, 1999; Vostrikov, 2009a; Vostrikov, 2009b). La Figure 19 illustre les particules préparées dans certaines de ces études. Vostrikov *et al.* ont étudié, d'une part, les mécanismes et la cinétique de la réaction de formation de ZnO par recondensation chimique (ChR pour *Chemical Recondensation*) (Vostrikov, 2009a) et d'autre part, l'évolution des morphologies et des propriétés des nanoparticules de ZnO par cette technique (Vostrikov, 2009b). Par ailleurs, Reverchon *et al.* ont développé un procédé SAS pour permettre la production en continu de nanoparticules de ZnO (Reverchon, 1999). Ils ont ainsi montré l'influence de la concentration en précurseur sur la taille et la distribution de tailles des nanoparticules.

Outre la formation de nanoparticules, Chang *et al.* ont reporté la formation de nanotubes de ZnO par oxydation d'un précurseur métallique en présence de SC-CO₂ (Chang, 2011). Le dépôt d'une fine couche de ZnO sur un substrat de Si dans des solutions de SC-CO₂ a été observé par Kondoh *et al.* (Kondoh, 2008).

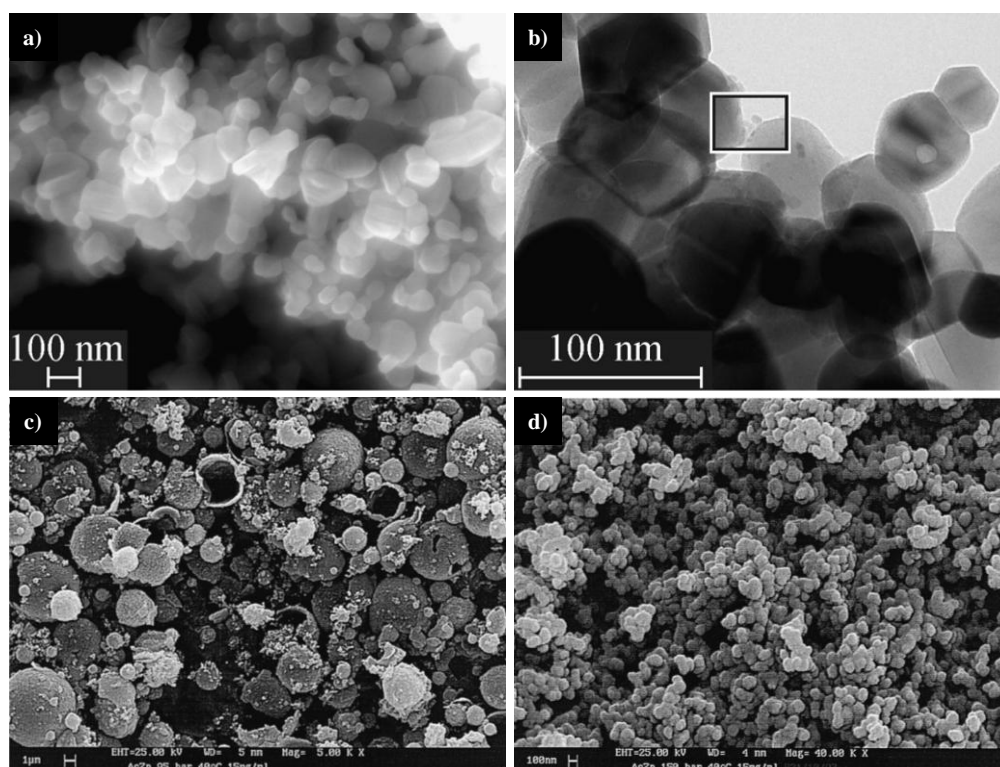


Figure 19: Images MET (b) et MEB (a, c-d) des particules de ZnO préparées en milieu SC-CO₂, particules préparées dans un mélange H₂O/CO₂ (Vostrikov, 2009b) a) à T = 460°C et P_{H₂O/CO₂} = 30MPa, b) T = 450°C et P_{H₂O/CO₂} = 30MPa, particules issues de la précipitation dans un procédé SAS (fluide CO₂) (Reverchon, 1999) où c) T = 40°C et P = 95bar, d) particules T = 40°C et P = 150bar

I.2.2.3.2. De l'eau (SCW)

L'inconvénient majeur du milieu hydrothermal dit classique est la durée du processus de synthèse. En effet, les expériences peuvent durer plusieurs jours sans pour autant conduire à l'obtention de particules avec une distribution de tailles monodisperse. Différents procédés sont utilisés pour la synthèse hydrothermale en condition supercritique tels que des réacteurs fermés (*Batch*) ou encore des réacteurs continus. L'influence de la diminution du temps de montée en température du précurseur sur la taille des particules a été observée (*Sue, 2004c; Levy, 2006*). Plus le réactif est monté rapidement à la température souhaitée, plus les particules sont petites avec une taille monodisperse.

L'influence de la température sur la taille des particules a été étudiée et les résultats montrent qu'une élévation de la température favorise la formation de nanoparticules de ZnO avec une morphologie sphérique (*Sue, 2003; Vostrikov, 2007; Vostrikov, 2009b; Søndergaard, 2011*). La Figure 20 illustre l'évolution des paramètres de mailles *c* et *a* de la wurtzite hexagonale en fonction de la température dans un réacteur continu (*Søndergaard, 2011*). *Vostrikov et al.* et *Søndergaard et al.* ont montré que la synthèse en milieu sous-critique favorise la formation de particules anisotropes, en l'occurrence des bâtonnets.

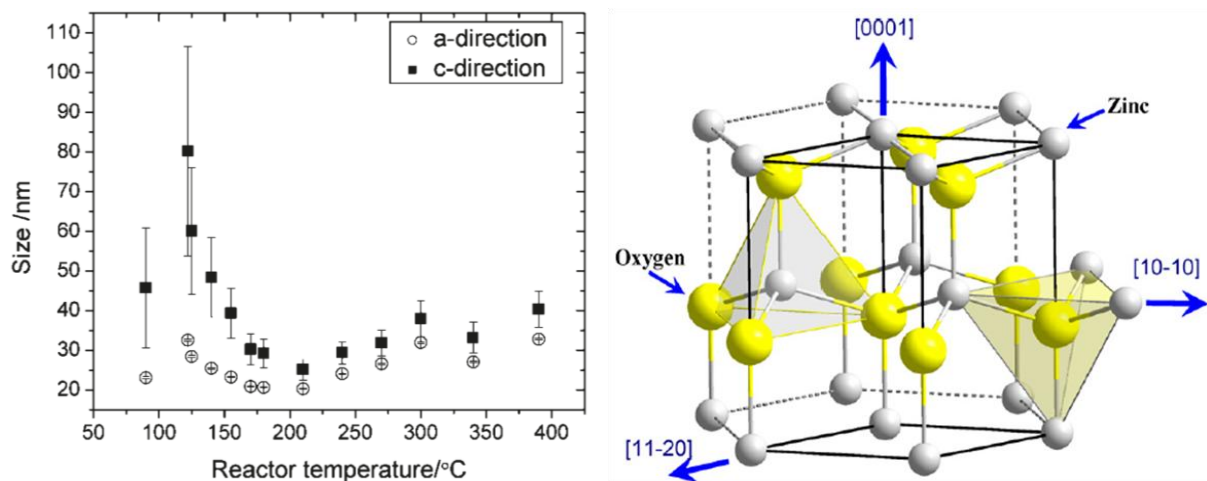


Figure 20: Evolution des paramètres *c* et *a* caractéristiques de la maille hexagonale de la wurtzite ZnO en fonction de la température dans le réacteur continu (*Søndergaard, 2011*) ; la diminution de l'anisotropie des cristallites est observée lorsque la température augmente

La concentration des précurseurs influencent également la nanostructure des poudres. Tout d'abord, en l'absence de base, *Ohara et al.* ont montré que les particules se présentent sous forme de bâtonnets de longueurs variables (Figure 21) (*Ohara, 2004*). Plus la concentration en précurseur de zinc augmente, plus la longueur des bâtonnets est faible. D'autres études ont été menées en présence d'une base (hydroxyde métallique) et ces dernières ont montré que plus la concentration en précurseur de zinc est faible plus les particules arborent une taille

nanométrique et une morphologie sphérique (Sue, 2003; Sue, 2004c; Sue, 2004d; Levy, 2006; S ndergaard, 2011). L'influence de la concentration en base, qui est reliée au pH en solution, a également été mise en évidence (Levy, 2006). Sue *et al.* ont montré qu'une augmentation du pH favorise la formation de nanoparticules sphériques par diminution de la solubilité de ZnO (Sue, 2003) alors que S ndergaard *et al.* ont observé de telles particules en milieu neutre, le passage en milieu acide ou en milieu basique favorisant la formation de bâtonnets et de plaquettes (*plates*), respectivement (S ndergaard, 2011). Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation de bases différentes dans ces études (KOH et NaOH). La modification des contre-ions (nitrate, acétate et sulfate de zinc...) dans les solutions de précurseurs a montré que l'utilisation de l'hydroxyde de lithium permettait de réduire la taille des particules par rapport à l'hydroxyde de potassium quelque soit le précurseur métallique (Tableau 4) (Sue, 2004c). Cependant les particules formées n'étaient pas de dimensions nanométriques puisque ces synthèses ont été réalisées en réacteur Batch. Une modification de la morphologie des particules synthétisées à partir de sulfate ou d'acétate de zinc a été observée (Figure 22) (Levy, 2006).

Cations	Anions	Taille moyenne (nm)	Ecart type (nm)
K ⁺	CH ₃ COO ⁻	695	434
Li ⁺	CH ₃ COO ⁻	649	368
K ⁺	SO ₄ ²⁻	687	426
Li ⁺	SO ₄ ²⁻	668	382
K ⁺	NO ₃ ⁻	710	465
Li ⁺	NO ₃ ⁻	663	355

Tableau 4: Effet de la nature chimique des précurseurs sur la taille et la distribution de tailles des particules (Sue, 2004c)

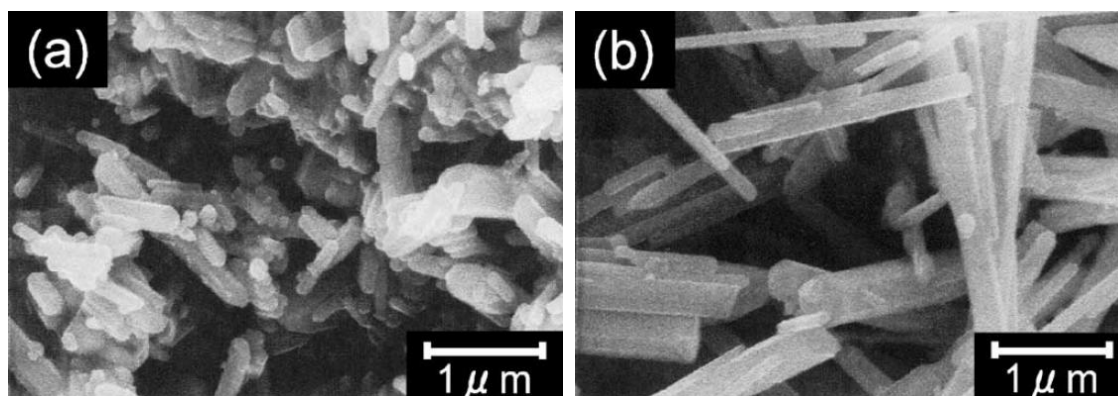


Figure 21: Images MEB des particules préparées en SCW avec des concentrations de précurseur de zinc (Zn(NO₃)₂.6H₂O) différentes (Ohara, 2004) ; a) concentration égale à 0,05M et b) concentration de 0,02M

Puisque des dispositifs continus sont utilisés, l'effet des débits sur la nanostructure des poudres a été étudié. Une augmentation des débits des solutions injectées permet de réduire le temps de montée en température du précurseur ainsi que le temps de séjour et ainsi de former des nucléi plus petits qui croissent et s'agrègent pour donner des bâtonnets dont la longueur est orientée dans la direction [0001] du cristal de ZnO (Sue, 2004d). L'effet des débits des solutions a également été étudié dans le cas de l'oxydation en continu d'acétate de zinc par du peroxyde d'hydrogène en eau supercritique (Viswanathan, 2003). Aucune modification de la taille des particules sphériques avec l'augmentation du débit n'a été observée, mais les auteurs ont postulé que le mélange des précurseurs a une importance significative.

Ainsi, l'étude de l'influence du mélange des réactifs sur la taille et la morphologie dans les dispositifs continus a montré que plus la buse utilisée pour disperser le réactif est étroite, plus les particules sont petites (Sue, 2003; Sue, 2004b). Anikeev s'est intéressé à l'élaboration du matériau LiZnO et les résultats de son étude montrent que le contrôle du mélange des fluides est important pour la maîtrise de la taille et de la morphologie des particules (Anikeev, 2011).

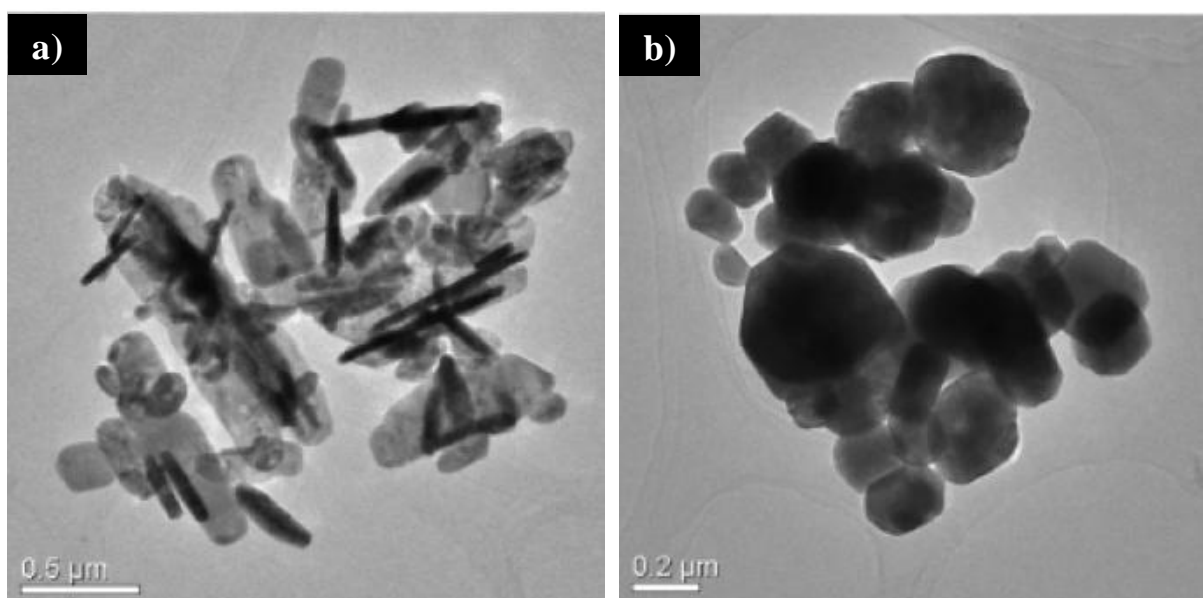


Figure 22: Evolution de la nanostructure des poudres de ZnO préparées dans un réacteur Batch en milieu SCW en fonction de la nature chimique du précurseur (T=400°C et P=40MPa), a) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et b) ZnSO_4 (Levy, 2006)

La compréhension de l'influence des différents paramètres opératoires relatifs à la synthèse en continu et en milieu SCW est nécessaire pour permettre l'élaboration de poudres nanométriques d'oxydes métalliques et, plus particulièrement, de ZnO. Les exemples qui ont été présentés précédemment illustrent la possibilité de préparer des nanoparticules d'oxydes métalliques en milieu SCW de manière contrôlée mais la difficulté d'obtenir des particules dispersées n'a pas été surmontée. En effet, lorsque la taille des particules diminue jusqu'au domaine nano (une dimension < 100nm), ces dernières développent une grande surface

comparée à leur volume. Afin de minimiser ces énergies de surface, les particules s'agglomèrent. Il est difficile d'utiliser ces particules agglomérées pour des applications telles que le domaine médical. Ainsi, la modification de la surface des nanoparticules a été réalisée pour différents matériaux (Mousavand, 2006; Mousavand, 2007a; Mousavand, 2007b; Zhang, 2007; Ohara, 2008) (Figure 23). Dans le cas de la modification de surface de ZnO, différentes substances organiques ont été testées telles que des alcools, des acides carboxyliques, des aldéhydes ou encore des amines (Ohara, 2008; Mousavand, 2010).

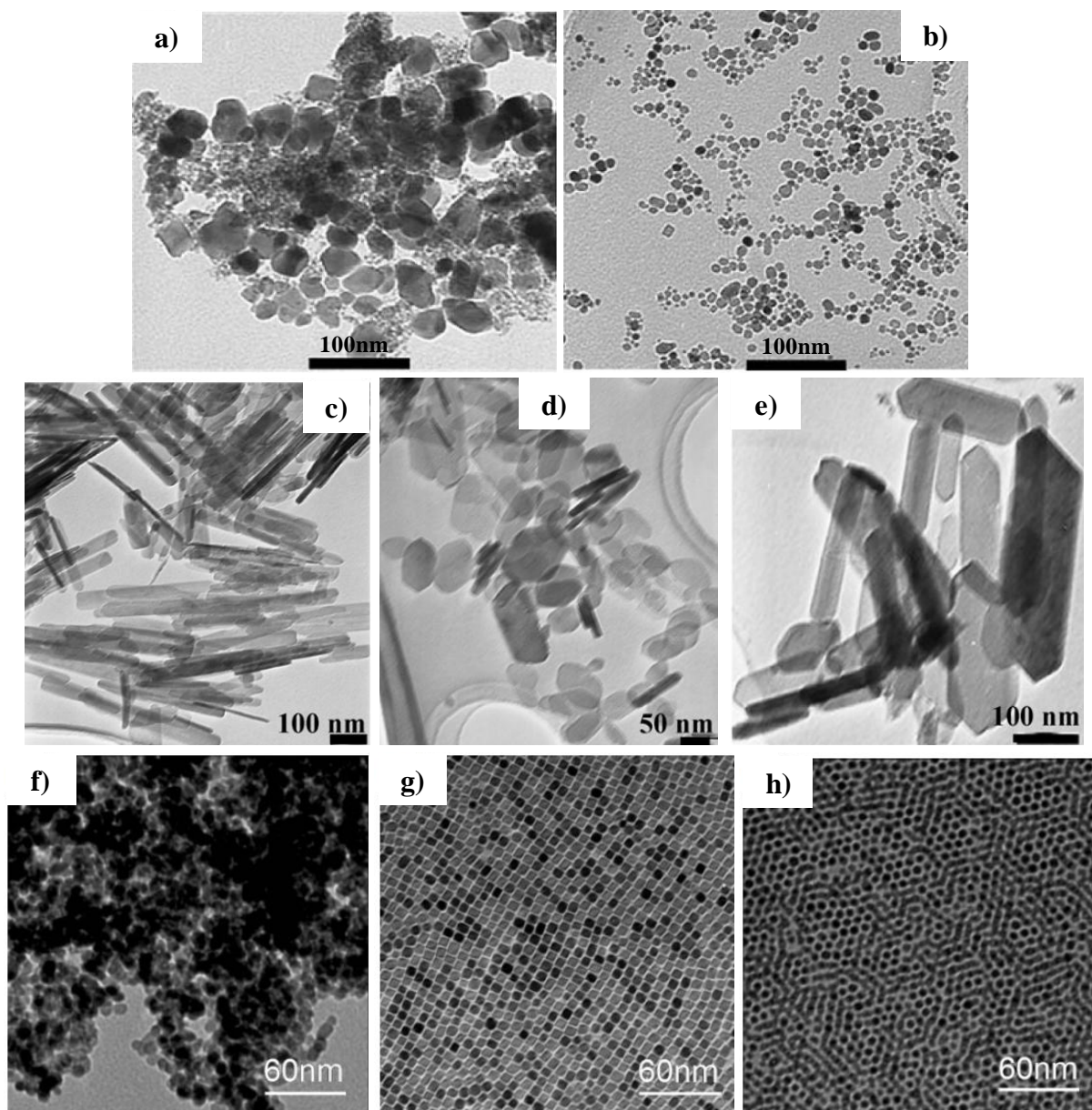


Figure 23: Images MET des particules de TiO_2 (Mousavand, 2007b) (a-b), AlOOH (Mousavand, 2007a) (c-d) et CeO_2 (Zhang, 2007) (f-h) avec ou sans modification de surface ; a) TiO_2 sans surfactant, b) TiO_2 + hexanal, c) AlOOH sans surfactant, d) AlOOH + hexanamine, e) AlOOH + hexanal, f) CeO_2 sans surfactant, g-h) CeO_2 + acide décanoïque avec un ratio molaire surfactant/précurseur 6:1 (g) et 24:1 (h)

Ces substances ont été choisies pour leur réactivité avec les fonctions hydroxyles présentes en surface des particules. De par ces fonctions hydroxyles en surface, les nanoparticules d'oxyde métallique ont une grande affinité avec les solvants polaires, dont l'eau. Ces particules se dispersent assez facilement dans ce type de solvant. L'ajout d'hexylamine permet de modifier la surface des nano-bâtonnets de ZnO et ainsi de les rendre hydrophobes par « greffage » de fonctions alkyles en surface (*Ohara, 2008*). Ainsi les particules se redispersent automatiquement dans la phase organique, dans cette étude, il s'agit du chloroforme. La Figure 24 met en évidence ce phénomène de modification de surface des nanoparticules. En plus de faciliter la redispersion des particules dans un solvant organique, ce changement à la surfaces des particules permet de modifier la morphologie et de réduire leur taille (*Mousavand, 2007b*).

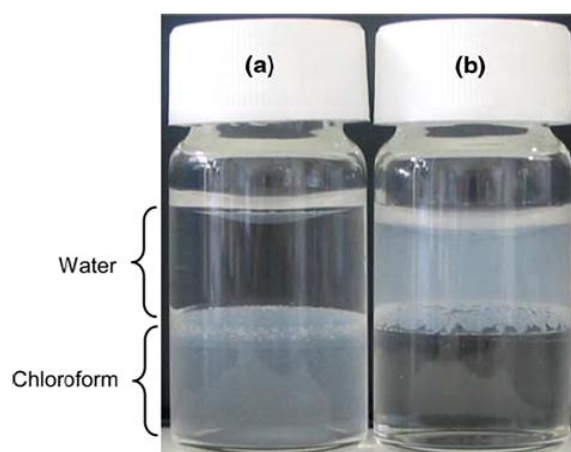


Figure 24: Photographie illustrant les propriétés de dispersion des nanoparticules de ZnO modifiées en surface par hexylamine (a) et non-modifiées (b) dans un mélange binaire eau/chloroforme (*Ohara, 2008*)

La modification de la morphologie est due à un mécanisme de croissance préférentielle des particules selon des directions cristallographiques privilégiées qui dépendent de la structure du matériau (*Mousavand, 2006; Zhang, 2007*). Dans le cas de l'élaboration de particules de CeO_2 , les surfactants se greffent préférentiellement sur les faces du cristal qui présentent les énergies de surface les plus élevées, bloquant ainsi la croissance sur ces faces (Figure 25). La croissance a ainsi lieu sur les faces libres ce qui permet de stabiliser des particules selon des morphologies inédites sans modification de surface. De cette façon, il a été possible de préparer des nanoparticules de ZnO avec une taille de 3nm et une distribution de tailles resserrée par synthèse hydrothermale en milieu supercritique assistée par des ligands organiques (hexanol) (*Mousavand, 2010*). Il est montré dans cette étude que les étapes de germination et de croissance des particules sont contrôlées par le greffage de l'hexanol.

Enfin, une équipe sud coréenne a montré l'intérêt de la synthèse hydrothermale en continu en milieu SCW pour l'élaboration de nanoparticules d'oxyde de zinc en vue de préparer des

dispositifs d'émission laser avec ce matériau (Han, 2011). Les particules préparées par cette technique présentent de bien meilleures caractéristiques de photoluminescence que celles préparées en milieu méthanol supercritique (en présence ou non de modificateur de surface, acide oléique) puisque des défauts tels que des atomes de zinc interstitiels et des lacunes d'oxygène ont été observés dans les particules préparées en méthanol supercritique.

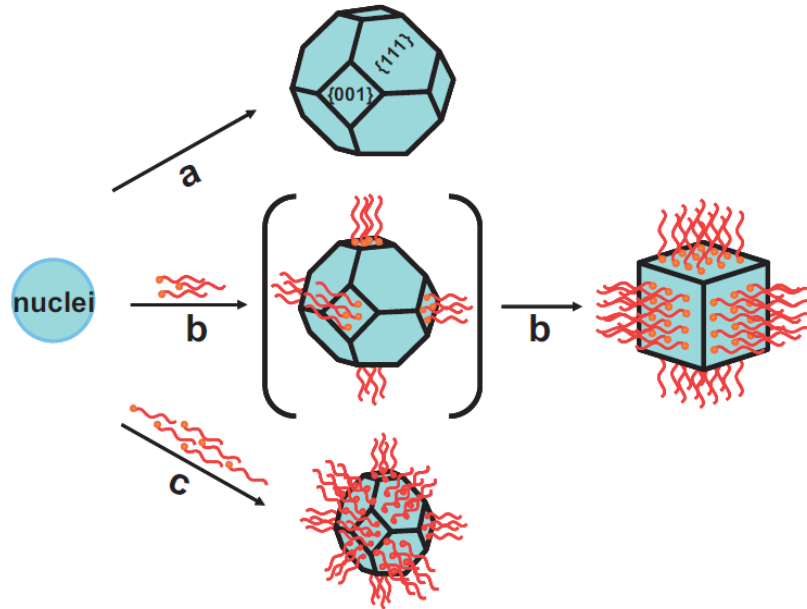


Figure 25: Mécanisme de croissance des nanoparticules de CeO₂ en milieu SCW en présence ou non de surfactant (Zhang, 2007)

I.2.2.3.3. D'autres fluides

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, il est possible de synthétiser des nanoparticules de ZnO dans d'autres milieux que l'eau supercritique. Différents travaux montrent la possibilité d'utiliser du méthanol supercritique, avec ou sans modificateur de surface tels que l'acide oléique et l'acide décanoïque (Veriansyah, 2010; Han, 2011). L'intérêt de la synthèse en milieu méthanol supercritique pour l'élaboration de nanoparticules sphériques de ZnO est démontré dans ces travaux (Veriansyah, 2010) et illustré sur la Figure 26. Les particules préparées en milieu SCW (Figure 26a-b) sont des bâtonnets alors que celles préparées en milieu méthanol sont sphériques (Figure 26c-d). L'ajout d'acide oléique avec une concentration en surfactant 30 fois supérieure à celle du précurseur de zinc favorise la formation de particules dispersées (Figure 26e-f).

On peut trouver également des références concernant la synthèse d'autres matériaux en milieu méthanol supercritique. Choi *et al.* ont donné quelques exemples avec la formation de nanoparticules de nickel, d'argent et de cuivre mais également d'hydroxydes de nickel (α -Ni(OH)₂) et d'oxydes de cuivre (CuO et Cu₂O) (Choi, 2010a).

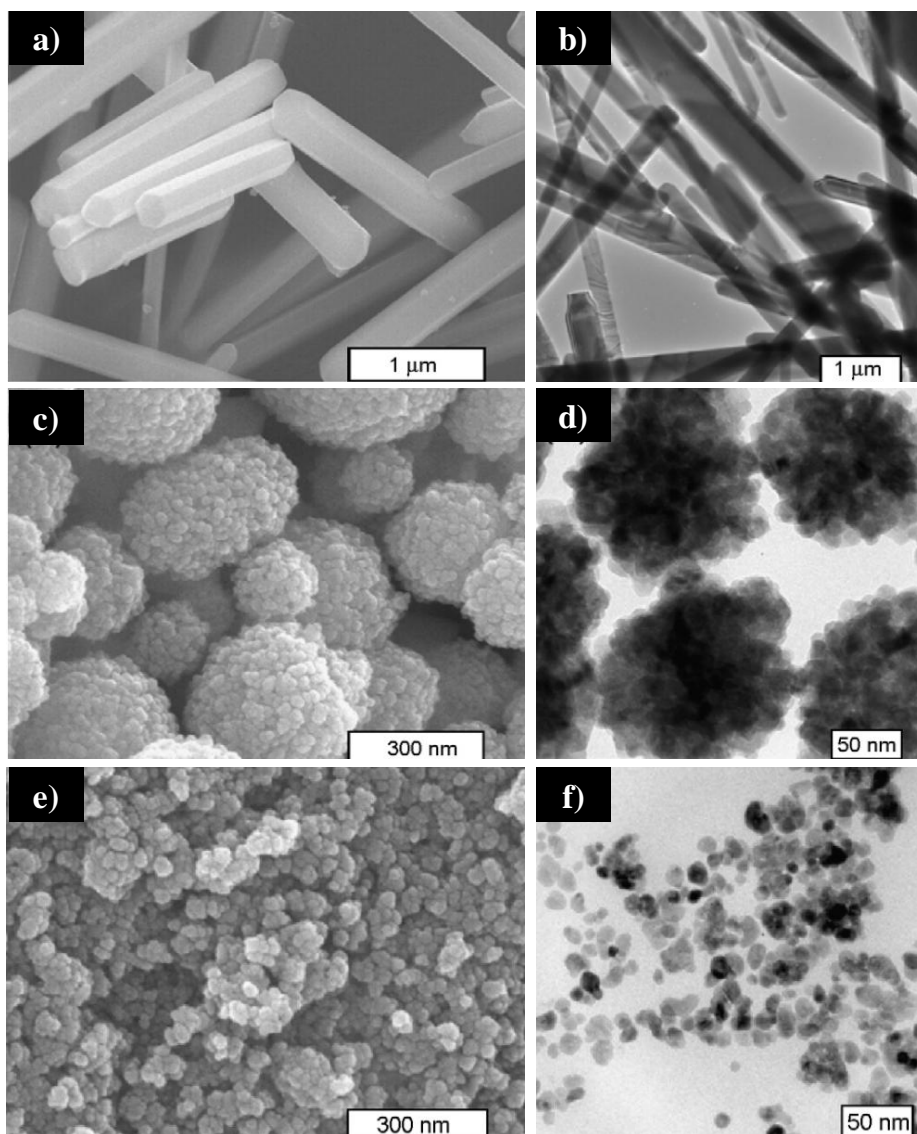


Figure 26: Images MEB (a, c et e) et MET (b, d et f) de nanoparticules de ZnO préparées : a-b) en milieu SCW à partir de 0,05M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, c-d) en milieu méthanol supercritique à partir de 0,05M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et e-f) en méthanol supercritique à partir de 0,01M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ avec modification de surface par de l'acide oléique à 0,3M (Veriansyah, 2010)

L'Equipe du Supercritique pour l'Environnement, les Matériaux et l'Espace (ESEME) de l'Institut de Chimie la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), animée par le Dr. Aymonier, travaille actuellement sur un dispositif permettant de coupler les avantages de la synthèse en fluide supercritique (conditions de germination et de croissance optimales pour la formation de nanoparticules) et de la microfluidique (possibilité de former des particules non-agglomérées). Ainsi un article a été publié sur la synthèse de nanocristaux de ZnO grâce à un procédé de microfluidique supercritique (SC μ F pour *supercritical microfluidics*) (Roig, 2011). L'intérêt d'un tel couplage pour la formation de particules isolées (par ajout d' H_2O_2) de taille inférieure à 4nm présentant une émission UV intense (idéales pour le développement de LED et de lasers) a été mis en évidence.

I.2.3. Conclusion

La synthèse en conditions eau supercritique semble être la voie la plus directe et la plus rapide à mettre en œuvre pour la préparation de nanoparticules de ZnO. De plus, en se basant sur l'ensemble des travaux cités précédemment, on peut conclure que l'oxyde de zinc est un matériau pour lequel la mise en œuvre semble assez aisée et dont les caractéristiques correspondent à celles recherchées pour le matériau modèle dans le cadre de cette étude. Aucune référence dans la littérature ne mentionne de mécanismes de germination et de croissance des nanoparticules de ZnO en milieu SCW comme cela a pu être le cas pour la synthèse hydrothermale (Zhang, 2004a; Zhang, 2004b). Cette lacune s'explique par le fait qu'il est difficile, voire impossible d'effectuer des mesures *in situ*, tel que le pH, à cause des conditions de températures et de pressions élevées. Quelques auteurs ont publiés récemment des travaux sur le suivi *in situ* de la croissance des particules en milieu eau supercritique par analyse de diffusion de rayons X (Becker, 2010; Tyrsted, 2010; Jensen, 2012; Tyrsted, 2012a; Tyrsted, 2012b) ou de l'étude du mélange de fluide par diffraction de neutrons (Takami, 2012). L'inconvénient majeur de ces techniques est l'utilisation d'une source de rayonnement synchrotron afin de mener ces travaux. Pour s'affranchir de ces contraintes, l'étude de la formation des nanoparticules de ZnO par simulation numérique semble être une solution alternative. Différentes méthodes pour traiter la formation de particules existent et elles sont brièvement présentées dans le chapitre suivant. L'accent est porté sur l'utilisation de la modélisation par mécanique des fluides numérique (CFD) pour l'élaboration de nanoparticules en fluide supercritique.

I.3. Simulation numérique et fluides supercritiques

I.3.1. Avant-propos

Cette étude porte en partie sur la modélisation des mécanismes de germination et de croissance de nanoparticules en milieu fluide supercritique. L'utilisation de pressions et de températures élevées ainsi que des temps de séjour très court empêchent toute observation directe ou indirecte par mesure *in situ* des phénomènes de formation des nanoparticules. Ainsi, différents outils de prédiction ont été développés afin de palier au manque d'information dans de tels milieux tels que la simulation numérique par Dynamique Moléculaire (MD *Molecular Dynamics*) (Nahtigal, 2008; Svishchev, 2008; Svishchev, 2011) ou encore la méthode Monte-Carlo (MC) (Hou, 2013). Une méthode plus adaptée à l'étude

des écoulements existe, il s'agit de la mécanique des fluides numérique (CFD *Computational Fluid Dynamics*). En effet, cet outil de simulation est à l'origine conçu pour étudier les phénomènes hydrodynamiques (Launder, 1972). Des modèles ont par la suite été développés pour prendre en compte tout d'abord la réaction chimique, puis la formation d'écoulements multiphasiques (Magnussen, 1977; Magnussen, 1981; Hounslow, 1988). Les notions de base des différents modèles ainsi développés sont présentées dans le paragraphe suivant. Dans cette étude, le logiciel Ansys Fluent 13.0 a été utilisé afin de modéliser des écoulements réactifs diphasiques.

1.3.2. Notions de base de la CFD

Ce paragraphe porte sur les notions de modélisation par mécanique des fluides numérique (CFD) utiles pour la prise en compte d'écoulements réactifs diphasiques. Différents modèles permettant de prendre en compte les phénomènes hydrodynamiques et physico-chimiques sont présentés.

1.3.2.1. Equations de Navier-Stokes

Les équations qui décrivent l'écoulement d'un fluide sont appelées équations de conservation ou encore équations de Navier-Stokes. La modélisation de chaque écoulement est basée sur les lois de conservation de la masse et de la quantité de mouvement (Fluent, 2010). La conservation de l'énergie doit également être prise en compte lorsque des phénomènes de transfert de chaleur sont considérés (Fluent, 2010). Ainsi, les équations sont définies de la manière suivante :

- Equation de la conservation de la masse (ou équation de continuité) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m \quad (\text{Eq. I-3})$$

Où S_m est le terme source (masse), ρ la masse volumique du fluide et \vec{u} son vecteur vitesse

- Equation de la conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (\text{Eq. I-4})$$

Où p est la pression statique, $\rho \vec{g}$ la force de gravitation, \vec{F} l'ensemble des forces extérieures et $\bar{\tau}$ le tenseur des contraintes visqueuses.

- Equation de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{u}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}_{\text{eff}} \cdot \vec{u})) + S_h \quad (\text{Eq. I-5})$$

Où k_{eff} est la conductivité effective ($k+k_t$ avec k_t la conductivité thermique turbulente). \vec{J}_j est le flux diffusif des espèces j et S_h est le terme source (énergie) et inclue l'énergie créée par la réaction. $\nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T)$, $\nabla \cdot (\sum_j h_j \vec{J}_j)$ et $\nabla \cdot (\bar{\tau}_{\text{eff}} \cdot \vec{u})$ sont les termes de transfert d'énergie par conduction, diffusion et dissipation visqueuse (énergie thermique créée par la viscosité de cisaillement dans les fluides), respectivement.

Le comportement de chaque écoulement est défini par son caractère turbulent (complexe), transitoire ou laminaire (régulier), à l'aide du nombre de Reynolds Re qui s'écrit $Re = \frac{\rho u D}{\eta}$ avec ρ la masse volumique, u la vitesse du fluide, D le diamètre de la canalisation et η la viscosité dynamique à T et P . Dans le cas d'un écoulement turbulent (nombre de Reynolds élevé), l'existence de tourbillons dont la taille, la localisation et l'orientation varient constamment est considérée. En réalité, un tourbillon est constitué d'une multitude de tourbillons de tailles de plus en plus petites (comme une structure fractale) permettant un transfert d'énergie des grandes échelles vers les plus petites limité par la dissipation moléculaire. Il existe une taille limite des tourbillons qui correspond à l'échelle de Kolmogorov. Il existe une approche connue sous le nom de *direct numerical simulation* (DNS) qui permet de résoudre l'ensemble des échelles de turbulence (ou de tailles de tourbillons). Cependant, la puissance de calcul nécessaire pour résoudre ces équations évolue avec la turbulence selon une loi de puissance de type Re_t^3 où Re_t est le nombre de Reynolds turbulent. Pour remédier à ce problème, les équations de Navier-Stokes sont simplifiées par la **méthode RANS** (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*) pour laquelle les variables sont décomposées en la somme de termes moyens et de termes fluctuants telles que $u_i = \bar{u}_i + u'_i$ ou par **filtrage** (la dépendance des équations de Navier-Stokes en fonction du temps est filtrée, une variable filtrée s'exprime alors $\bar{\phi}(x) = \int_{\mathcal{D}} \phi(x') G(x, x') dx'$ avec \mathcal{D} , le domaine délimité par le fluide et $G(x, x')$, la fonction de filtrage). Cependant, ces équations font intervenir de nouvelles variables inconnues. Ainsi, l'utilisation de modèles de turbulence est nécessaire pour déterminer ces variables.

I.3.2.2. La turbulence

I.3.2.2.1. Prise en compte de la turbulence

Différents modèles prenant en compte la turbulence existent et sont représentés sur la Figure 27. Ils sont classés en fonction de la puissance de calcul nécessaire à la résolution des équations de transport. Il est ainsi évident que les modèles pour lesquels les équations de Navier-Stokes sont simplifiées par la méthode RANS sont ceux qui demandent le moins de puissance de calcul. Il s'agit des modèles **Spalart-Allmaras** (Spalart, 1992; Dacles-Mariani, 1995), **k- ϵ** (Launder, 1972; Yakhot, 1986; Choudhury, 1993; Shih, 1995), **k- ω** (Menter, 1994; Wilcox, 1998) et **RSM** (Reynolds Stress Model) (Launder, 1975; Gibson, 1978; Launder, 1989). En génie des procédés, les écoulements turbulents sont le plus souvent décrits à l'aide du modèle k- ϵ (Hjertager, 2002; Martín, 2004; Henczka, 2005; Rehm, 2009; Baldyga, 2010; Akroyd, 2011; Bayraktar, 2011). Ainsi, une description plus précise de ce modèle est donnée.

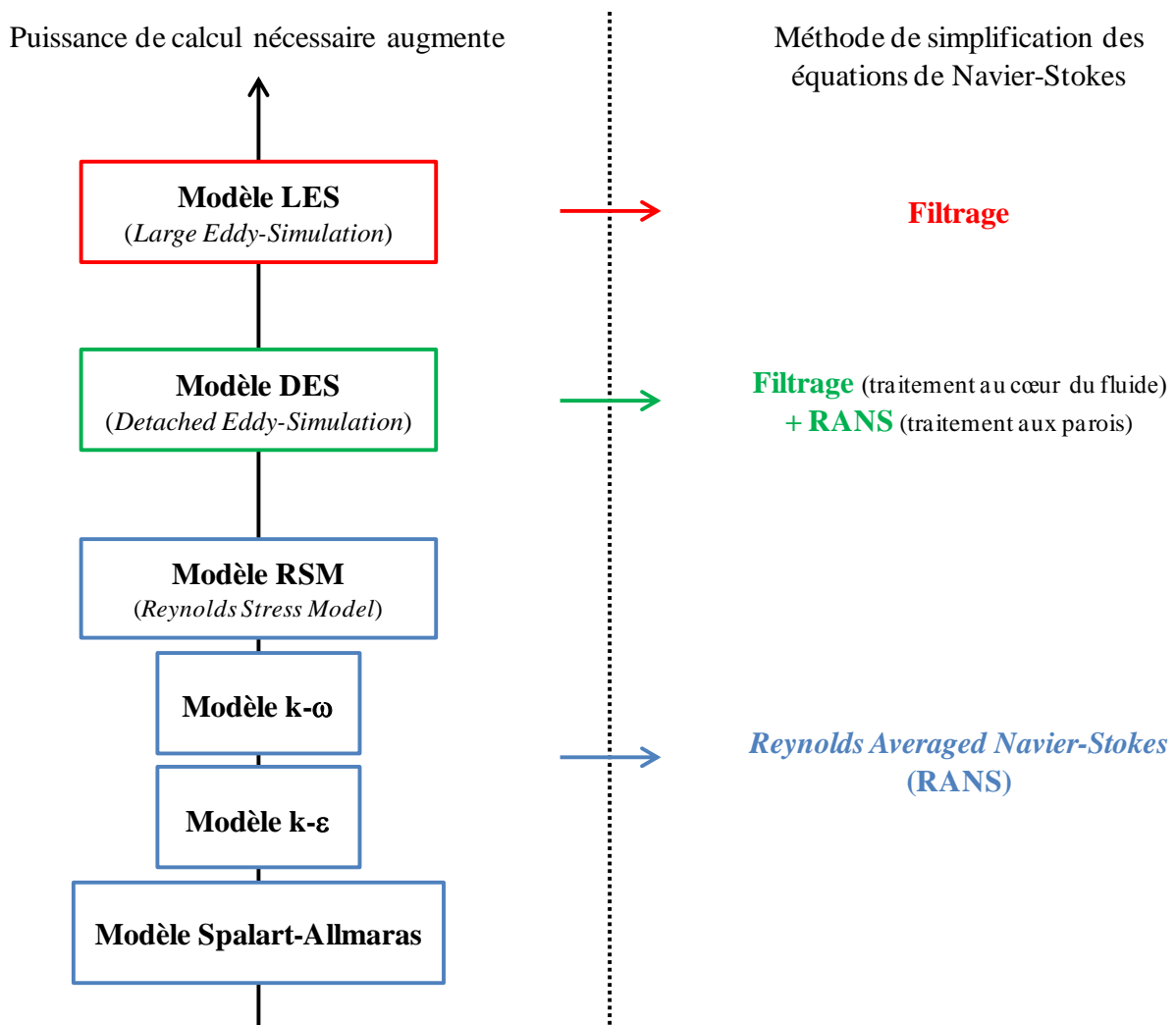


Figure 27: Figure illustrant les différents modèles existants pour la prise en compte de la turbulence ainsi que la méthode de simplification des équations de Navier-Stokes associée

I.3.2.2.2 Le modèle k-ε

En réalité, le modèle k-ε présenté dans la Figure 27 regroupe trois « sous-modèles » : *standard k-ε*, *RNG k-ε* (*renormalization group*) et *realizable k-ε*. Les modèles *RNG k-ε* et *realizable k-ε* correspondent à des améliorations apportées au modèle standard pour augmenter la précision de calcul ainsi que la gamme d'écoulements qu'il est possible de prendre en compte. En effet, le modèle standard est dédié à l'étude des « écoulements turbulents à haut nombre de Reynolds » alors que les deux autres modèles permettent d'élargir la gamme aux « écoulements turbulents à bas nombre de Reynolds ».

Le modèle standard est basé sur les équations de conservation de l'énergie cinétique turbulente k (Eq. I-6) et du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε (Eq. I-7) :

$$k = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i} \quad (\text{Eq. I-6}) \quad \text{et} \quad \varepsilon = -u \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \quad (\text{Eq. I-7})$$

Les équations de transport dans le cas du modèle standard sont ainsi définies :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b + \rho \varepsilon - Y_M + S_k \quad (\text{Eq. I-8})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \quad (\text{Eq. I-9})$$

G_k et G_b sont les termes de création d'énergie cinétique turbulente due aux gradients de vitesse moyenne et à la Poussée d'Archimède (forces de flottabilité). Y_M représente la variation de dilatation dans le cas d'un fluide compressible (il est ainsi négligé dans le cas où l'on considère des fluides incompressibles). $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$ et $C_{3\varepsilon}$ sont des constantes. σ_ε et σ_k sont les nombres de Prandtl turbulents pour k et ε , respectivement. Enfin, S_k et S_ε sont des termes sources. La viscosité turbulente μ_t est définie par :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. I-10})$$

où C_μ est une constante égale à 0,09 par défaut, de même pour $C_{1\varepsilon}=1,44$, $C_{2\varepsilon}=1,92$, $\sigma_\varepsilon=1,3$ et $\sigma_k=1,0$.

Dans le cas du modèle RNG, les équations de transport de k et de ε sont les mêmes que pour le modèle standard hormis qu'un terme, R_ε , est ajouté dans l'équation de transport de ε (Eq. I-7). L'ajout de ce terme permet de rendre le modèle plus précis.

Dans le cas du modèle *realizable*, l'équation de transport de ε est modifiée telle que :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho\varepsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \rho C_1 S_\varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b + S_\varepsilon$$

(Eq. I-11)

Pour la viscosité turbulente, l'expression est la même que pour le modèle standard (Eq. I-10) mais C_μ n'est plus considérée constante. Ce terme est dépendant de facteurs relatifs à la prise en compte d'un repère tournant, comme la vitesse de rotation. La modification de ces deux équations rend le modèle plus réaliste que les modèles précédents, d'où le terme de « *realizable* ». Il permet de modéliser les écoulements turbulents dans les procédés intégrant des systèmes d'agitation et, ce avec une précision supérieure au modèle standard.

Pour plus d'informations à propos de ces modèles ou de ceux qui n'ont pas été présentés, à savoir Spalart-Allmaras, $k-\omega$, RSM, DES et LES, le lecteur peut se référer au manuel d'utilisation du logiciel Fluent (*Fluent, 2010*).

1.3.2.3. Ecoulement réactif

Il est également possible de modéliser des écoulements dits réactifs en CFD. Le terme « d'écoulements réactifs » définit la prise en compte de réaction(s) chimique(s) sans changement de phase (la précipitation n'est donc pas prise en compte dans ce paragraphe). Le code Ansys Fluent permet de prendre en compte différents types de réactions : des réactions de surface (sur les parois ou la surface des particules) et/ou des réactions dans le cœur de la phase fluide (réactions volumiques). La prise en compte de la réaction chimique nécessite l'apparition de nouvelles équations de conservation, qui sont décrites dans ce paragraphe dans le cas de réactions volumiques.

1.3.2.3.1. Equations générales pour les réactions volumiques

Afin de prendre en compte le mélange et le transport des espèces chimiques dans le fluide, les équations de conservation décrivant la convection, la diffusion et la réaction pour chaque espèce chimique (Eq. I-12) sont résolues :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (\text{Eq. I-12})$$

Cette équation est résolue pour N-1 espèces (avec N le nombre total d'espèces chimiques présentes en solution). Ainsi, il est possible de déterminer la fraction massique Y_i de chacune des i espèces puisque la somme des fractions massiques de chaque espèce est égale à 1. Le flux de diffusion des espèces chimiques \vec{J}_i est défini, pour les écoulements turbulents, par l'équation :

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i \quad (\text{Eq. I-13})$$

avec le nombre de Schmidt Sc_t égal à 0,7. Dans l'équation de transport, R_i est défini comme le terme de production des espèces i par réaction chimique. $D_{i,m}$ est le coefficient de diffusion des espèces chimiques en solution. La viscosité turbulente μ_t est calculée à l'aide d'un modèle de turbulence tel que présenté au paragraphe précédent. Il est ainsi nécessaire de coupler le modèle de réaction chimique avec un modèle de turbulence.

Comme indiqué dans le paragraphe traitant des équations de Navier-Stokes (paragraphe I.3.2.1., page 45), le terme source dans l'équation de conservation de l'énergie S_h prend en compte la création d'énergie par réaction chimique. Cette énergie est calculée selon l'équation :

$$S_{h,\text{réact}} = \sum_i \left(\Delta H_i^\circ(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T v_i c_{p_i} dT \right) \mathcal{R}_i \quad (\text{Eq. I-14})$$

Avec $\Delta H_i^\circ(T_{\text{ref}})$ l'enthalpie standard de formation de l'espèce i à la température de référence T_{ref} . \mathcal{R}_i est la vitesse de la réaction et c_{p_i} est la capacité calorifique massique de l'espèce i . Ainsi le terme source $S_{h,\text{réact}}$ est dépendant de la température (par le terme enthalpique) et de la concentration des réactifs (par le terme de vitesse). Différentes approches existent pour traiter ce terme source selon que la (ou les) vitesse(s) de réaction soi(en)t gouvernée(s) par la cinétique chimique, le transport et/ou le mélange des espèces.

Quatre approches sont disponibles dans le logiciel Ansys Fluent pour modéliser le terme source réaction $S_{h,\text{réact}}$: les modèles **Laminar Finite-rate**, **Eddy-Dissipation**, **Finite-rate/eddy-dissipation** et **Eddy-Dissipation Concept** (EDC). Pour ces approches, les équations de conservations présentées précédemment sont simplifiées par la méthode RANS. Une alternative à la simplification par la méthode RANS existe et elle consiste à déterminer une

équation de transport pour la composition, définie par une fonction de densité de probabilité. Cette approche porte le nom de PDF (*Probability Density Function*) (Pope, 1985) et n'est pas développée dans cette étude. Pour plus d'informations, le lecteur peut se référer au manuel d'utilisation du logiciel Fluent (Fluent, 2010).

I.3.2.3.2. Approche *Laminar Finite Rate*

En ce qui concerne le modèle *Laminar Finite-rate*, la vitesse de formation des produits de réaction est gouvernée par la réaction chimique. Ainsi, la constante de vitesse de réaction $k_{f,r}$ correspondant à la réaction r (Eq. I-15) dans le sens direct (indice f désigne le sens considéré *forward*) s'écrit selon une loi d'Arrhénius (Eq. I-16) :

$$\sum_{i=1}^N v'_{i,r} \mathcal{M}_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N v''_{i,r} \mathcal{M}_i \quad (\text{Eq. I-15})$$

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad (\text{Eq. I-16})$$

Où N est le nombre d'espèces chimiques, $v'_{i,r}$ le coefficient stœchiométrique pour le réactif i , $v''_{i,r}$ est le coefficient stœchiométrique pour le produit i , \mathcal{M}_i le symbole de l'espèce i , A_r le facteur pré-exponentiel, β_r l'exposant (nombre sans dimension) de la température T , E_r l'énergie d'activation de la réaction r et R la constante des gaz parfaits. La constante de vitesse dans le sens inverse $k_{b,r}$ (b pour *backward*) est définie à partir de $k_{f,r}$ telle que :

$$k_{b,r} = k_{f,r} / K_r \quad (\text{Eq. I-17})$$

La constante d'équilibre s'exprime de la manière suivante :

$$K_r = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{atm}}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^N (v''_{i,r} - v'_{i,r})} \quad (\text{Eq. I-18})$$

Dans ce cas, seule la température influence la vitesse de réaction. Cependant, des améliorations de ce modèle existent pour inclure l'effet de la pression sur la vitesse de réaction (Gilbert, 1983; Stewart, 1989). Comme son nom l'indique, le modèle *Laminar Finite-rate* permet de donner de bons résultats pour les écoulements laminaires ou turbulents à faible nombre de Reynolds.

Contrairement à ce modèle, pour les modèles *Eddy-Dissipation*, *Finite-rate/eddy-dissipation* et EDC, ce n'est pas la réaction chimique qui contrôle la vitesse de réaction mais le mélange des fluides grâce au phénomène de turbulence. En effet, ces modèles ont été

conçus pour modéliser les phénomènes de combustion, et comme la plupart des carburants brûle rapidement, la vitesse globale de réaction est donc contrôlée par le mélange turbulent.

I.3.2.3.3. Approche *Eddy-Dissipation*

Le modèle *Eddy-dissipation*, basé sur les travaux de Magnussen et Hjertager (*Magnussen, 1977*), permet de s'affranchir de la vitesse de réaction chimique en considérant une réaction limitée par le mélange. Ainsi, la vitesse de production des espèces i par la réaction r , $\mathcal{R}_{i,r}$, est donnée par deux expressions (Eq. I-19 et Eq. I-20). La valeur de la vitesse est égale à la valeur la plus petite calculée à partir de ces expressions.

$$\mathcal{R}_{i,r} = v'_{i,r} M_{\omega,i} A \rho \frac{\varepsilon}{k} \min_R \left(\frac{Y_R}{v'_{R,r} M_{\omega,R}} \right) \quad (\text{Eq. I-19})$$

$$\mathcal{R}_{i,r} = v'_{i,r} M_{\omega,i} A B \rho \frac{\varepsilon}{k} \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j^N v''_{j,r} M_{\omega,j}} \quad (\text{Eq. I-20})$$

où Y_P et Y_R sont les fractions massiques du produit P et celle du réactif R , respectivement. A et B sont des constantes empiriques de valeur 4 et 0,5 respectivement. Ainsi, la vitesse de réaction $\mathcal{R}_{i,r}$ est gouvernée par l'échelle de temps caractéristique de mélange (*large-eddy mixing time scale*) k/ε comme défini par Spalding dans son modèle *eddy-breakup* (*Spalding, 1970*).

Si le modèle *Eddy-Dissipation* est utilisé dans le cas des « flammes pré-mélangées », la réaction de combustion contrôlée par la turbulence aura lieu dès l'entrée des réactifs dans le domaine de calcul. Ainsi, une variante de ce modèle existe et permet de traiter ce type de problèmes (*Magnussen, 1977*). Il s'agit du modèle *finite rate/eddy-dissipation* pour lequel les vitesses de réaction par les lois d'Arrhénus et le modèle *eddy-dissipation* sont calculées. La vitesse est définie par la valeur la plus faible calculée pour chacun des modèles. Ainsi, le calcul de la vitesse par la loi d'Arrhénus permet de contrôler la réaction puisque cette dernière n'aura lieu que lorsque la vitesse définie par la turbulence sera suffisamment élevée. Des mécanismes à plusieurs étapes peuvent être utilisés pour les modèles *eddy-dissipation* et *finite rate/eddy-dissipation*. Cependant, toutes les étapes auront la même vitesse, définie par le mélange turbulent. En effet, les vitesses pour les mécanismes à plusieurs étapes sont basées sur des lois d'Arrhénus et sont différentes pour chaque étape. Ainsi, l'incorporation de mécanismes à plusieurs étapes n'est pas recommandée pour ces modèles faute d'obtenir des résultats incorrects. C'est pourquoi un quatrième modèle a été développé : le modèle *eddy-dissipation concept* (*Magnussen, 1981*).

I.3.2.3.4. Modèle *Eddy-Dissipation Concept* (EDC)

Le modèle EDC est une extension du modèle *Eddy-Dissipation* qui permet de résoudre des mécanismes chimiques complexes dans des écoulements turbulents (*Magnussen, 1981; Hjertager, 2002*). Ce modèle suppose que la réaction chimique a lieu à l'intérieur de petites structures turbulentes (tourbillons) de volume ξ^{*3} et sur une échelle de temps correspondant à τ^* .

$$\tau^* = C_\tau \left(\frac{\nu}{\epsilon} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. I-21})$$

$$\xi^* = C_\xi \left(\frac{\nu \epsilon}{k^2} \right)^{1/4} \quad (\text{Eq. I-22})$$

Où C_τ et C_ξ sont des constantes (égales à 2,1377 et 0,4082 respectivement) et ν est la viscosité cinématique. Ainsi, le terme de production des espèces i qui intervient dans les équations de conservation des espèces s'écrit :

$$\mathcal{R}_{i,r} = \frac{\rho(\xi^*)^2}{\tau^*[1-(\xi^*)^3]} (Y_i^* - Y_i) \quad (\text{Eq. I-23})$$

Avec Y_i^* la fraction massique de l'espèce i , dans les petites structures, qui a réagi au bout d'un temps égal à τ^* .

Ainsi, le modèle EDC permet de tenir compte de mécanismes chimiques complexes mais la résolution d'équations d'Arrhenius à de petites échelles comme celles des tourbillons rend ce modèle numériquement plus lourd en comparaison des modèles *Finite Rate* et *Eddy-Dissipation*. Afin de permettre la modélisation d'écoulements diphasiques fluide-particules, de nouvelles équations doivent être intégrées pour considérer la présence simultanée de deux phases.

I.3.2.4. Ecoulement diphasique fluide-particules

I.3.2.4.1. Description des écoulements diphasiques

Dans le logiciel Ansys Fluent, les écoulements multiphasiques qui sont considérés sont les suivants :

- Gaz-liquide ou liquide-liquide
- Gaz-solide
- Liquide-solide
- Ecoulements triphasiques

Avant de présenter les modèles qui permettent de modéliser ces écoulements, les interactions entre les phases doivent être prises en compte. Ces dernières sont considérées à partir de la détermination de la distance moyenne entre « particules » (ou entités plus généralement) dans la phase dispersée. Crowe (*Crowe, 1997*) a déterminé cette distance comme étant égale à :

$$\frac{L}{d_d} = \left(\frac{\pi}{6} \frac{1+\kappa}{\kappa} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. I-24})$$

avec $\kappa = \alpha_d/\alpha_c$ où α_d et α_c sont les fractions volumiques des phases dispersée et continue, respectivement. La distance « interparticulaire » est donc dépendante de la charge en « particule ». Ainsi le degré d'interactions entre les phases va également dépendre de ce facteur. Trois catégories peuvent être établies pour le degré d'interactions : faible, intermédiaire et forte charge en « particules » (Figure 28) :

- Pour une charge en « particules » faible, le couplage entre les deux phases est dit « *one-way* », c'est-à-dire que le fluide influence la trajectoire des « particules » par la turbulence mais les « particules » n'ont pas d'influence sur le fluide.
- Pour une charge en « particules » intermédiaire, le couplage est dit « *two-way* ». Cette fois les « particules » ont une influence sur le fluide et leur présence doit être prise en compte dans les équations de conservation.
- Pour une charge en particules élevée, le couplage est dit « *four-way* » puisqu'en plus des interactions entre phases, les « particules » créent des contraintes de pression et de viscosité.

Deux approches existent pour traiter ce genre d'écoulements. Il s'agit des approches Euler-Lagrange (approche lagrangienne) et Euler-Euler (approche eulérienne).

Pour faire un choix parmi ces deux approches et les modèles qui les composent, il est parfois nécessaire de considérer l'évolution du comportement des « particules » dans l'écoulement. Ainsi, le nombre de Stokes St permet d'obtenir des informations sur ce comportement. Il est défini comme suit :

$$St = \frac{\rho_d d_d^2 u}{18\mu_c D} \quad (\text{Eq. I-25})$$

Avec ρ_d la masse volumique de la phase dispersée, d_d le diamètre de « particules », D le diamètre caractéristique de l'écoulement, u la vitesse de l'écoulement et μ_c la viscosité dynamique de la phase continue.

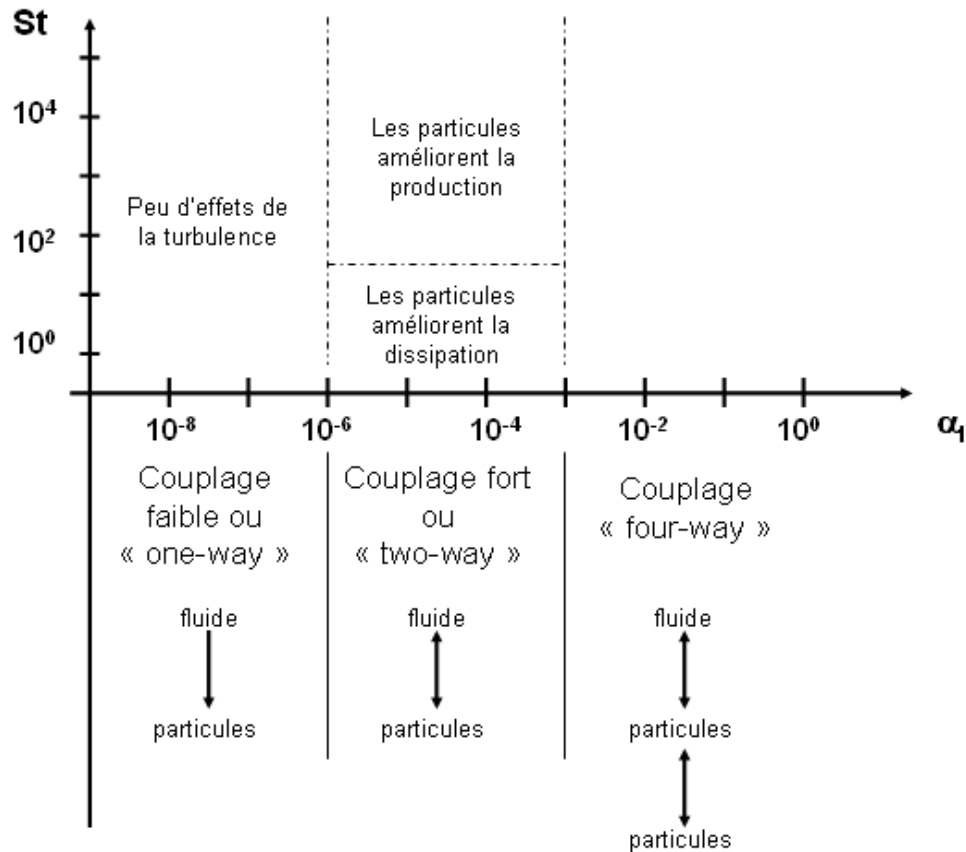


Figure 28: Interactions particules-fluide en écoulement multiphasique en fonction du nombre de Stokes et de la fraction volumique de la phase liquide (Leybros, 2009)

Pour $St \ll 1$, les « particules » se comportent comme des traceurs puisqu'elles suivent fidèlement l'écoulement. Pour $St > 1$, les « particules » se déplacent indépendamment de l'écoulement. Et pour $St \approx 1$, il y a ségrégation dans l'écoulement turbulent. Ensuite, les « particules » ont suffisamment d'inertie pour être éjectées d'un vortex (tourbillons) et ne pas suivre l'écoulement du fluide comme un traceur, mais pas suffisamment pour traverser les vortex sans subir de modifications de trajectoires.

Maintenant que les notions de base ont été établies, le modèle *Discrete phase* correspondant à l'approche lagrangienne est décrit.

I.3.2.4.2. Approche Euler-Lagrange

Ansys Fluent permet, dans le cas du modèle *Discrete phase*, de calculer les équations de transport pour la phase continue et de modéliser les trajectoires des « particules » sphériques

qui composent la phase dispersée ainsi que les transferts de masse et de chaleur, de ou vers les « particules ». Une hypothèse fondamentale est faite dans ce modèle et elle concerne la fraction volumique de phase dispersée. En effet, la fraction volumique de phase dispersée doit être suffisamment faible pour considérer que les interactions « particules »-« particules » soient négligeables. En pratique, cela correspond à une fraction volumique inférieure à 10-12%. Cette limitation fait que ce modèle a été peu utilisé jusqu'à aujourd'hui.

I.3.2.4.3. Approche Euler-Euler

En ce qui concerne l'approche eulérienne, le volume de fluide occupé par une phase ne peut être occupé par la deuxième. Ainsi, la notion de fraction volumique par phase est introduite. Ces fractions volumiques sont des fonctions continues du temps et de l'espace et leur somme est égale à 1. Il est alors nécessaire d'intégrer de nouvelles équations de conservation et de modifier les équations exprimées dans les paragraphes précédents en ajoutant les fractions volumiques α_q des différentes phases. Le volume de la phase q est donné par :

$$V_q = \int_V \alpha_q dV \quad (\text{Eq. I-26}) \quad \text{et} \quad \sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad (\text{Eq. I-27})$$

Il est ainsi possible de calculer une masse volumique effective $\hat{\rho}_q$ à partir de la fraction volumique α_q et de la masse volumique ρ_q (dite physique) telle que :

$$\hat{\rho}_q = \alpha_q \rho_q \quad (\text{Eq. I-28})$$

L'écoulement diphasique est caractérisé par les fractions massique et volumique des deux phases. Ainsi, la charge en particule dans la suspension est définie comme le ratio de la concentration massique de la phase dispersée sur celle de la phase continue par l'équation :

$$\beta = \frac{\alpha_d \rho_d}{\alpha_c \rho_c} \quad (\text{Eq. I-29})$$

où l'indice d correspond à la phase dispersée et l'indice c correspond à la phase continue avec α_d et α_c , les fractions volumiques de chacune des phases, respectivement. ρ_d et ρ_c représentent les masses volumiques des deux phases.

Trois modèles différents permettent de prendre en compte de l'approche eulérienne. Il s'agit des **modèles VOF** (*Volume of fluid*), **Mixture** et **Eulérien**. Dans cette partie, seul le modèle Eulérien est détaillé. Pour plus d'informations, le lecteur est redirigé vers la manuel

utilisateur d'Ansys Fluent (*Fluent*, 2010). Dans le cas de la modélisation d'un **écoulement diphasique fluide-particules** traité avec le modèle Eulérien, les équations de conservation doivent être résolues pour chacune des deux phases :

- La fraction volumique de chaque phase est calculée à partir de l'équation de continuité : (l est la phase fluide continue et s la phase solide dispersée)

$$\frac{1}{\rho_{rl}} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_l \rho_l) + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{u}_l) \right) = \sum_{s=1}^2 (\dot{m}_{sl} - \dot{m}_{ls}) \quad (\text{Eq. I-30})$$

$$\frac{1}{\rho_{rs}} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{u}_s) \right) = \sum_{l=1}^2 (\dot{m}_{ls} - \dot{m}_{sl}) \quad (\text{Eq. I-31})$$

où ρ_{rs} est la densité moyennée en volume de la phase s (de même pour la phase l). Puisque la somme des fractions volumiques est égale à 1, il est possible de déterminer la fraction volumique de la phase primaire en déterminant les fractions volumiques de chacune des phases secondaires.

- l'équation de conservation des moments pour chaque phase : (*Alder, 1960; Lebowitz, 1964; Ogawa, 1980; Lun, 1984; Chapman, 1990; Ding, 1990; Gidaspow, 1992*)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_l \rho_l \vec{u}_l) + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{u}_l \vec{u}_l) = & -\alpha_l \nabla p - \nabla p_l + \nabla \cdot \bar{\tau}_l + \alpha_l \rho_l \vec{g} \\ & + \sum_{s=1}^2 (K_{sl} (\vec{u}_s - \vec{u}_l) + \dot{m}_{sl} \vec{u}_{sl} - \dot{m}_{ls} \vec{u}_{ls}) + \vec{F}_l \end{aligned} \quad (\text{Eq. I-32})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s \vec{u}_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{u}_s \vec{u}_s) = & -\alpha_s \nabla p - \nabla p_s + \nabla \cdot \bar{\tau}_s + \alpha_s \rho_s \vec{g} \\ & + \sum_{l=1}^2 (K_{ls} (\vec{u}_l - \vec{u}_s) + \dot{m}_{ls} \vec{u}_{ls} - \dot{m}_{sl} \vec{u}_{sl}) + \vec{F}_s \end{aligned} \quad (\text{Eq. I-33})$$

avec \vec{u}_l la vitesse de la phase l (de même pour la phase s), \dot{m}_{sl} et \dot{m}_{ls} sont les transferts de masse de la phase s vers la phase l et inversement, respectivement. \vec{u}_{sl} est la vitesse à l'interface des deux phases et est définie comme suit : si $\dot{m}_{sl} > 0$, soit un transfert de masse de la phase s vers la phase l, alors $\vec{u}_{sl} = \vec{u}_s$. Et si $\dot{m}_{sl} < 0$ (transfert de l vers s), $\vec{u}_{ls} = \vec{u}_l$. Enfin, si $\dot{m}_{ls} > 0$, $\vec{u}_{ls} = \vec{u}_l$ et si $\dot{m}_{ls} < 0$ alors $\vec{u}_{ls} = \vec{u}_s$.

- Les équations de conservation de l'énergie sont les suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_l \rho_l h_l) + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{u}_l h_l) = -\alpha_l \frac{\partial p_l}{\partial t} + \bar{\tau}_l : \nabla \vec{u}_l - \nabla \cdot \vec{q}_l + S_l + \sum_{s=1}^2 (Q_{sl} + \dot{m}_{sl} h_{sl} - \dot{m}_{ls} h_{ls}) \quad (\text{Eq. I-34})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s h_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{u}_s h_s) = -\alpha_s \frac{\partial p_s}{\partial t} + \bar{\tau}_s : \nabla \vec{u}_s - \nabla \cdot \vec{q}_s + S_s + \sum_{l=1}^2 (Q_{ls} + \dot{m}_{ls} h_{ls} - \dot{m}_{sl} h_{sl})$$

(Eq. I-35)

Avec h_l l'enthalpie spécifique de la phase l de même pour la phase s), \vec{q}_l le flux thermique (de même pour la phase s), Q_{sl} est l'intensité de l'échange de chaleur entre les deux phases s et l et enfin h_{sl} l'enthalpie d'interphase. Une condition s'applique, à savoir que $Q_{sl} = -Q_{ls}$ et que $Q_{ll} = 0$.

En résumé, l'approche eulérienne consiste à observer l'ensemble des vecteurs vitesses en tous points de l'écoulement alors que l'approche lagrangienne correspond à l'étude de la trajectoire que suit une particule au cours du temps dans l'écoulement (*Fluent, 2010*). Ainsi, le choix du traitement numérique de l'écoulement diphasique suivant les approches Euler-Euler ou Euler-Lagrange se pose. Ainsi, c'est grâce à la détermination du type d'écoulement et de ces propriétés, comme montré précédemment avec le nombre de Stokes, que ce choix peut être fait (*Elghobashi, 1993; Kaufmann, 2004; Leybros, 2009*).

L'approche Euler-Euler utilisée dans le cas de couplages forts « *four-way* » entre les phases, permet de considérer deux phases occupants des volumes macroscopiques et n'étant pas mélangées au niveau moléculaire. Contrairement au modèle Euler-Lagrange préconisé pour les couplages « *one-way* » et « *two-way* », la résolution des équations de conservation est réalisée pour chacune des phases.

Maintenant que les interactions entre phases continue et dispersée sont expliquées avec l'exemple d'écoulements fluide-particules, de nouvelles équations doivent être prises en compte afin de modéliser des tailles et des distributions de tailles de particules pour des phases granulaires. Pour ce faire, il faut intégrer des équations de bilan de population.

1.3.2.5. Modèle de bilan de population (PBE)

1.3.2.5.1. Description

Il est commun dans le cas d'écoulements diphasiques qu'une distribution de tailles de « particules » soit nécessaire pour mieux décrire la phase dispersée. Afin de modéliser l'évolution de cette distribution, une équation de conservation appelée *Population Balance Equation* (PBE) doit être résolue, en plus des équations de Navier-Stokes. Trois modèles sont disponibles dans le logiciel Ansys Fluent pour modéliser cette PBE, il s'agit de la **méthode de**

discrétisation (*Discrete method*), de la *Standard method of moments* (SMM) et enfin de la *Quadrature method of moments* (QMOM). Chacune des trois méthodes est brièvement décrite dans la suite du paragraphe.

➤ La méthode de discrétisation (*Discrete method*) consiste à découper une distribution connue en un nombre fini d'intervalles de taille. Il est ainsi possible de calculer directement une distribution granulométrique par cette approche. Cette méthode s'applique dans le cas où la distribution est préalablement connue (expérimentalement, par exemple) et dans laquelle l'ordre de grandeur entre les tailles de particules ne dépassent pas 2 ou 3. L'utilisation d'une distribution discrétisée avec peu d'intervalles est ainsi possible mais l'augmentation de ce nombre d'intervalles va rendre le calcul lourd numériquement.

➤ La méthode SMM est une bonne alternative à l'approche de discrétisation puisque la PBE est retranscrite sous forme d'équations de transport des moments de la distribution. Cette approche permet de réduire considérablement le nombre d'équations à résoudre par rapport à la discrétisation. Ainsi, les moments m_0 , m_2 et m_3 sont définies et correspondent respectivement à la densité en nombre, la surface totale par unité de volume et la densité en masse (ou volume). Par cette méthode, aucune hypothèse concernant la distribution de tailles n'est faite et seules les équations des moments sont résolues. Cependant, certains phénomènes ne peuvent être pris en compte par cette méthode, tels que l'agrégation (sauf dans le cas où une constante qui définit ce phénomène est stipulée, à savoir le kernel d'agrégation) ou encore la fragmentation des particules (brisure ou *breakage*) puisqu'ils ne sont pas fonction des moments. Un inconvénient de cette méthode est la nécessité de connaître les termes de fermeture d'équations avec exactitude.

➤ La dernière méthode dite QMOM comporte les mêmes avantages que la SMM mais permet de remplacer les termes exacts de fermeture d'équations de conservation des moments par d'autres plus approximatifs, ce qui permet de réduire le temps de calcul et de l'utiliser dans de nombreux domaines d'applications (mais principalement dans les procédés de cristallisation (McGraw, 1997; Gavi, 2007; Di Pasquale, 2012)).

I.3.2.5.2. Equations du bilan de population

Dans cette section sont présentées toutes les équations relatives au bilan de population et à la résolution de la PBE. Les relations tenant compte des caractéristiques des particules, aussi

appelées « Vecteur d'Etat de la particule » (*Particle State Vector*), de leur croissance ou même de la PBE sont explicitées.

Tout d'abord, le vecteur d'état (caractéristiques des particules) regroupe les données externes \vec{x} (position dans l'espace) et internes ϕ (taille, composition, température...) des particules. Une fonction de densité en nombre $n(\vec{x}, \phi, t)$ est élaborée à partir de ces données dans le cas où $\phi \in \Omega_\phi$ et $\vec{x} \in \Omega_{\vec{x}}$. Ainsi, le nombre moyen de particules dans le volume infini $dV_{\vec{x}}dV_\phi$ est défini comme $n(\vec{x}, \phi, t)dV_{\vec{x}}dV_\phi$. En parallèle, un vecteur d'état est défini pour la phase continue tel que $\vec{Y} \equiv [Y_1(\vec{x}, t), Y_2(\vec{x}, t), \dots, Y_c(\vec{x}, t)]$. Le nombre de particules dans l'ensemble du système est alors :

$$\int_{\Omega_\phi} \int_{\Omega_{\vec{x}}} n dV_{\vec{x}} dV_\phi \quad (\text{Eq. I-36})$$

Le nombre total de particules par unité de volume est donné par :

$$N(\vec{x}, t) = \int_{\Omega_\phi} n dV_\phi \quad (\text{Eq. I-37})$$

Et la fraction volumique totale des particules s'exprime :

$$\alpha(\vec{x}, t) = \int_{\Omega_\phi} n V(\phi) dV_\phi \quad (\text{Eq. I-38})$$

avec $V(\phi)$ le volume d'une particule dans les conditions ϕ .

Si les coordonnées internes ϕ sont définies comme étant le volume de particules, alors l'équation de transport de la fonction de densité en nombre prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [n(V, t)] + \nabla \cdot [\vec{u}n(V, t)] + \underbrace{\nabla_V \cdot [G_V n(V, t)]}_{\text{Terme de croissance}} = \\ \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^V a(V - V', V') n(V - V', t) n(V', t) dV'}_{\text{Apparition due à l'agrégation}} - \underbrace{\int_0^\infty a(V, V') n(V, t) n(V', t) dV'}_{\text{Disparition due à l'agrégation}} \\ + \underbrace{\int_{\Omega_V} v g(V') \beta(V|V') n(V', t) dV'}_{\text{Apparition due à la brisure}} - \underbrace{g(V) n(V, t)}_{\text{Disparition due à la brisure}} \end{aligned} \quad (\text{Eq. I-39})$$

Les conditions limites sont les suivantes :

$$n(V, t = 0) = n_V \quad (\text{Eq. I-40}) \quad \text{et} \quad n(V = 0, t)G_V = \dot{n}_0 \quad (\text{Eq. I-41})$$

Avec G_V la vitesse de croissance basée sur le volume de particules, $g(V')$ la fréquence de fragmentation des particules de volume V' , $\beta(V|V')$ la fonction de probabilité de densité (PDF) de fragmentation des particules de volume V' en volume V . Le terme $a(V, V')$ est le kernel d'agrégation (*Luo, 1996*) et est défini parfois comme étant le produit de la fréquence de collisions entre des particules de volumes V' et V , et la probabilité que ces particules coalescent.

Voici quelques informations concernant les phénomènes de croissance puis sur les phénomènes qui font apparaître ou disparaître des particules (agrégation, brisure et germination).

➤ La croissance/dissolution

Comme explicité ci-dessus, la vitesse de croissance des particules basée sur leur volume s'exprime telle que :

$$G_V = \frac{\partial V}{\partial t} \quad (\text{Eq. I-42})$$

Il est également possible de définir une vitesse de croissance des particules en fonction de leur diamètre :

$$G = \frac{\partial L}{\partial t} \quad (\text{Eq. I-43})$$

Et ainsi le volume V est égal à $K_V L^3$ pour une particule sphérique. Donc, la relation entre G_V et G est la suivante :

$$G_V = 3K_V L^2 G \quad (\text{Eq. I-44})$$

De la même manière, on peut considérer le phénomène de dissolution des particules. Le plus simple est de dire que la vitesse de dissolution est équivalente à l'opposé d'une vitesse de croissance.

➤ La brisure (*breakage*)

La vitesse de fragmentation ou kernel de fragmentation (*Luo, 1996*) s'exprime par $g(V')\beta(V|V')$. Ainsi, la vitesse d'apparition des particules de volume V est donnée par la relation :

$$B_{br} = \int_{\Omega_V} v g(V') \beta(V|V') n(V') dV' \quad (\text{Eq. I-45})$$

où $g(V')n(V')dV'$ est le nombre de particules de volume V' qui se fragmentent par unité de temps produisant $v g(V')n(V')dV'$ particules. En revanche, $\beta(V|V')dV$ représente la fraction de particules de volume V . v est défini comme le nombre de particules fragmentées produites par particules de volume initiale V' .

La vitesse de disparition de particules de volume V est donnée par :

$$D_{br} = g(V)n(V) \quad (\text{Eq. I-46})$$

Bien sûr, certaines conditions doivent être respectées. Il y a conservation de la masse de telle sorte que la masse de la particule qui se fragmente est égale à la somme des masses de tous les fragments. Le type de fragmentation doit être défini et respecté, c'est-à-dire que dans le cas d'une fragmentation binaire, une particule donne naissance à deux particules. Mathématiquement, on écrit :

$$\int_0^{V'} \beta(V|V') dV = 1 \quad (\text{Eq. I-47})$$

$\beta(V' - V|V') = \beta(V|V')$ dans le cas d'une fragmentation binaire où β est symétrique par rapport $V/V' = 0,5$

➤ L'agrégation

La vitesse d'apparition des particules de volume V due à l'agrégation est donnée par :

$$B_{ag} = \frac{1}{2} \int_0^V a(V - V', V') n(V - V', t) n(V') dV' \quad (\text{Eq. I-48})$$

Ici, on considère l'agrégation entre les particules de volume $V - V'$ et V' . Le facteur $\frac{1}{2}$ s'explique par le besoin de ne comptabiliser qu'une seule fois chaque collision.

La vitesse de disparition des particules de volume V par agrégation est :

$$D_{ag} = \int_0^\infty a(V, V') n(V) n(V') dV' \quad (\text{Eq. I-49})$$

➤ La germination

La synthèse de matériaux pulvérulents en milieu supercritique se base sur la modification des solubilités aux fortes pressions et températures pour permettre la cristallisation de nucléi qui vont pouvoir croître. Ensuite les grains pourront s'agréger et/ou se fragmenter pour former d'autres grains de tailles différentes. Ainsi, une vitesse de germination doit être prise en compte dans le bilan de population, et c'est en utilisant les conditions limites de la PBE que cela est possible. La vitesse de germination \dot{n}_0 apparaît sous la forme $n(V = 0, t)G_V = \dot{n}_0$.

I.3.2.5.3. Résolution de la PBE : méthode de discrétisation

Comme expliqué précédemment, trois modèles sont disponibles pour résoudre l'équation de conservation de bilan de population : la méthode de discrétisation, la SMM et la QMOM. Il a également été fait mention des notions de données internes du vecteur d'état des particules et ce qu'elles représentent (taille de particule, composition et température). Dans Ansys Fluent, seule la taille des particules est conservée pour décrire ce vecteur d'état. Dans le cadre de cette thèse, la méthode de discrétisation a été choisie pour résoudre la PBE puisqu'une distribution granulométrique expérimentale est disponible, permettant de générer les classes de taille nécessaires et ainsi d'accéder directement à une distribution de tailles calculée. La théorie de cette méthode est décrite ci-après.

Hounslow *et al.* (Hounslow, 1988), Lister *et al.* (Lister, 1995) et Ramkrishna *et al.* (Ramkrishna, 2000) ont travaillé au développement de cette méthode, aussi connue sous le nom de « méthode des classes ». La Figure 29 illustre la technique qui consiste à créer des classes (de largeurs égales ou non) représentatives de la distribution réelle de taille de particules.

La PBE dans Ansys Fluent est écrite en termes de fractions volumiques de tailles de particules i et se présente sous la forme décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \alpha_i) + \nabla \cdot (\rho_s \vec{u}_i \alpha_i) + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{G_V \rho_s \alpha_i}{V} \right) = \rho_s V_i (B_{ag,i} - D_{ag,i} + B_{br,i} - D_{br,i}) + 0^i \rho_s V_0 \dot{n}_0 \quad (\text{Eq. I-50})$$

Où $\alpha_i = N_i V_i$ avec $i = 0, 1, \dots, N - 1$ (Eq. I-51)

et $N_i(t) = \int_{V_i}^{V_{i+1}} n(V, t) dV$ (Eq. I-52)

La vitesse de germination \dot{n}_0 apparaît dans l'équation discrétisée (Eq. I-50) pour la fraction volumique des particules de plus petites tailles V_0 . 0^1 est une notation qui n'apparaît que dans le cas où l'on considère les particules possédant la taille la plus petite. V_i est le volume des particules de taille i .

La fraction f_i , définie comme le rapport de α_i sur la fraction volumique totale de particules α , est introduite comme variable.

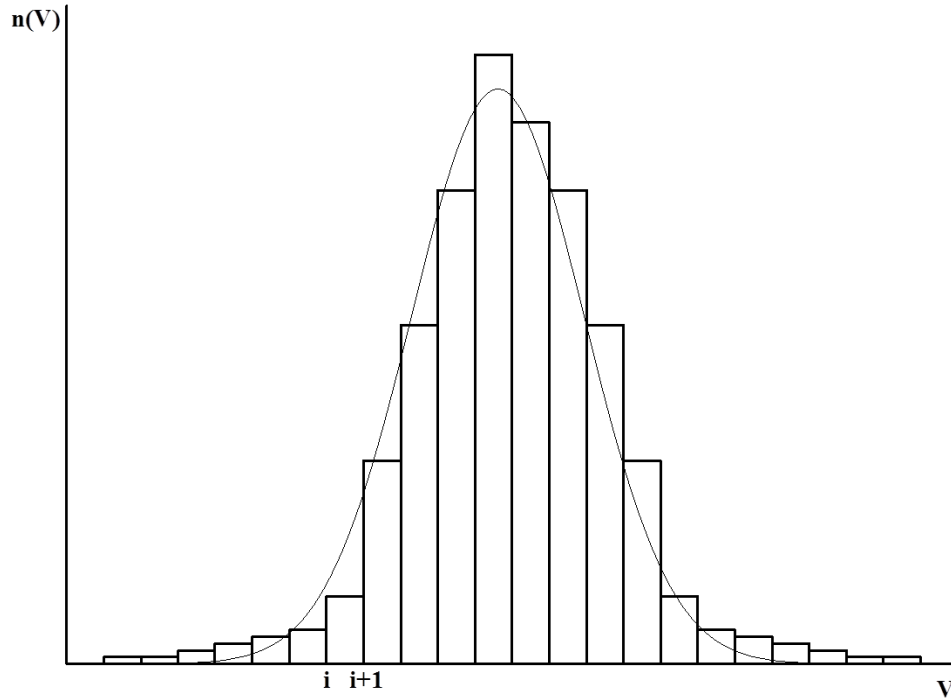


Figure 29: Distribution de tailles de particules illustrant la méthode des classes

La vitesse de croissance identifiée dans la PBE est discrétisée comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{G_V \rho_s \alpha_i}{V} \right) = \rho_s V_i \left[\left(\frac{G_{V,i-1} N_{i-1}}{V_i - V_{i-1}} \right) - \left(\frac{G_{V,i} N_i}{V_{i+1} - V_i} \right) \right] \quad (\text{Eq. I-53})$$

Et les vitesses d'apparition et de disparition sont définies par :

$$B_{ag,i} = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N a_{kj} N_k N_j x_{kj} \xi_{kj} \quad (\text{Eq. I-54})$$

$$D_{ag,i} = \sum_{j=1}^N a_{ij} N_i N_j \quad (\text{Eq. I-55})$$

$$B_{br,i} = \sum_{j=i+1}^N \alpha_j N_j \beta(V_i | V_j) \quad (\text{Eq. I-56})$$

$$D_{br,i} = \alpha_i N_i \quad (\text{Eq. I-57})$$

Où $a_{ij} = a(V_i, V_j)$ (Eq. I-58) et

$$\xi_{kj} = \begin{cases} 1 & \text{pour } V_i < V_{ag} < V_{i+1} \text{ où } i \leq N-1 \\ 0 & \text{dans les autres cas} \end{cases} \quad (\text{Eq. I-59})$$

V_{ag} est le volume de la particule résultante de l'agrégation des particules k et j et est défini par :

$$V_{ag} = [x_{kj} V_i + (1 - x_{kj}) V_{i+1}] \quad (\text{Eq. I-60})$$

Où

$$x_{kj} = \frac{V_{ag} - V_{i+1}}{V_i - V_{i+1}} \quad (\text{Eq. I-61})$$

A noter que si le volume d'agrégation est plus grand ou égal au volume de la particule la plus grande V_N , alors la contribution à la classe $N-1$ est :

$$x_{kj} = \frac{V_{ag}}{V_N} \quad (\text{Eq. I-62})$$

Remarque : Ansys Fluent ne prend pas en compte la fragmentation des particules dont la taille correspond à la plus petite classe.

En résumé, les équations du bilan de population ainsi que la méthode de discrétisation pour la résolution de la PBE ont été présentées. Ainsi, l'ensemble des actions nécessaires à l'établissement d'un modèle de simulation pour la formation de nanoparticules de ZnO en milieu supercritique a été défini.

Des exemples d'applications de modèles de simulation sont abordés au paragraphe suivant afin d'illustrer le potentiel de cette méthode de simulation (CFD) pour la modélisation de procédés en continu.

I.3.3. Applications de la simulation numérique CFD

I.3.3.1. Optimisation de procédés en continu

Historiquement, la CFD a tout d'abord été utilisée pour la compréhension des phénomènes de mélange des fluides dans les procédés d'atomisation et de combustion (*Dodge, 1989; Nejad, 1990*). Par la suite, cette méthode a été appliquée au domaine de l'aérospatiale (*Walter, 1993; Suzuki, 2002*) ou encore aux procédés de cristallisation (*Zauner, 2000; Rodríguez-Rojo, 2009*) puis elle a servi à l'optimisation et au développement de prototypes ou procédés industriels (*Utikar, 2003*) de combustion (*Facchiano, 1990*) ou bien granulaires (*Essemiani, 2002; Zauner, 2003*). En ce qui concerne les fluides supercritiques, Zhou a été l'un des premiers à utiliser la CFD pour étudier les transferts de masse et de chaleur dans des flux laminaires ou turbulents de SC-CO₂ (*Zhou, 1995*) afin de faire un parallèle avec l'utilisation de fluides sous pression et en température dans le domaine de l'aéronautique. Enfin, ce n'est qu'en 2004 que la CFD a été appliquée aux procédés de synthèses de particules en milieu supercritique (*Martín, 2004*). Dans cette étude, la cristallisation de β -carotène à l'aide d'un procédé de type SAS fonctionnant avec du SC-CO₂ a été réalisée. L'effet des paramètres de synthèse sur la taille des particules a pu être déterminé à l'aide de la CFD. De plus, les auteurs ont également étudié l'effet de la géométrie de la buse d'entrée du SC-CO₂ dans le réacteur sur la taille et la distribution de tailles des particules de β -carotène. La détermination de l'influence d'un paramètre « géométrique » (propre au dispositif de synthèse) par simulation CFD a donné la possibilité d'utiliser cette méthode afin d'optimiser des procédés en fluides supercritiques.

Ce n'est qu'en 2006 que le premier réacteur dédié à la synthèse de nanoparticules en SCW, conçu à partir de simulation CFD, a vu le jour. Il est le résultat des travaux de l'équipe de l'Université de Nottingham et est constitué de deux tubes concentriques dont l'un est muni d'une buse à son extrémité comme illustré sur la Figure 30 (*Lester, 2006*). Les fluides circulent à contre-courant dans ce réacteur. Différents matériaux ont été synthétisés dont des oxydes métalliques, des MOFs (*Metal Organic Framework*), ou encore des métaux à l'aide de ce dispositif (*Cabañas, 2000; Cabañas, 2001; Blood, 2004; Hyde, 2006; Lester, 2006; Cabañas, 2007; Piñero-Hernanz, 2008; Yang, 2008; Gimeno-Fabra, 2012; Aksomaityte, 2013; Gimeno-Fabra, 2013; Lester, 2013; Wang, 2013*). Depuis 2006, d'autres réacteurs (ou mélangeurs) ont été développés à l'aide de cet outil (*Aimable, 2007; Wakashima, 2007; Aimable, 2009b; Kawasaki, 2010a; Kawasaki, 2010b; Aymes, 2011*). La Figure 31 illustre le

réacteur en croix qui a été développé par Aimable *et al.* alors que la Figure 32 représente les deux types de mélangeurs conçus par Kawasaki *et al.*, à savoir des mélangeurs « en T » et des mélangeurs de type « swirl » (mélangeurs tourbillonnants). Des matériaux tels que LiFePO_4 , Fe_2CoO_4 ou encore BaZrO_3 ont été préparés grâce au réacteur en croix (Aimable, 2009b) alors que les mélangeurs ont été utilisés pour l'élaboration d' ϵ -caprolactam (Suzuki, 2010).

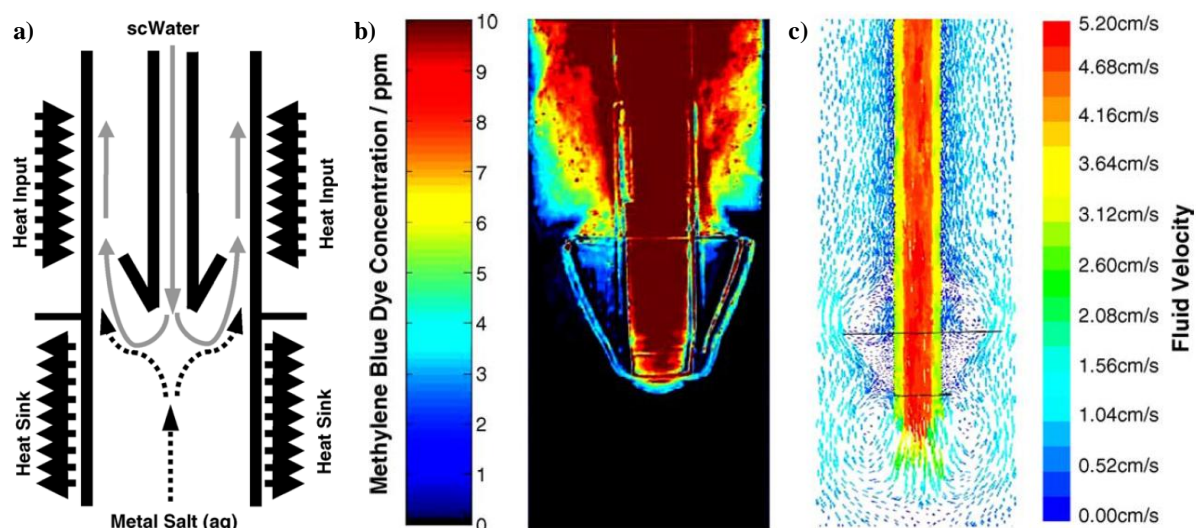


Figure 30: Illustrations du réacteur de type « buse » développé par Lester *et al.* ; a) schéma de principe du réacteur, b) visualisation du mélange de fluides de densités différentes par la méthode LAI (Light Absorption Imaging), c) profil de vitesse par simulation CFD

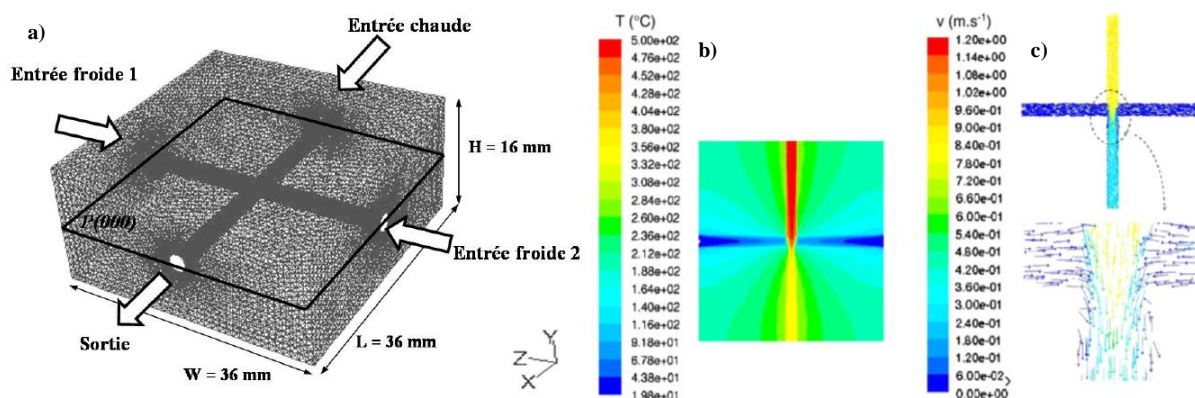


Figure 31: Illustration du réacteur en croix développé par Aimable *et al.* ; a) géométrie du réacteur, b) profil de température et c) profils de vitesse (Aimable, 2007; Aimable, 2009b)

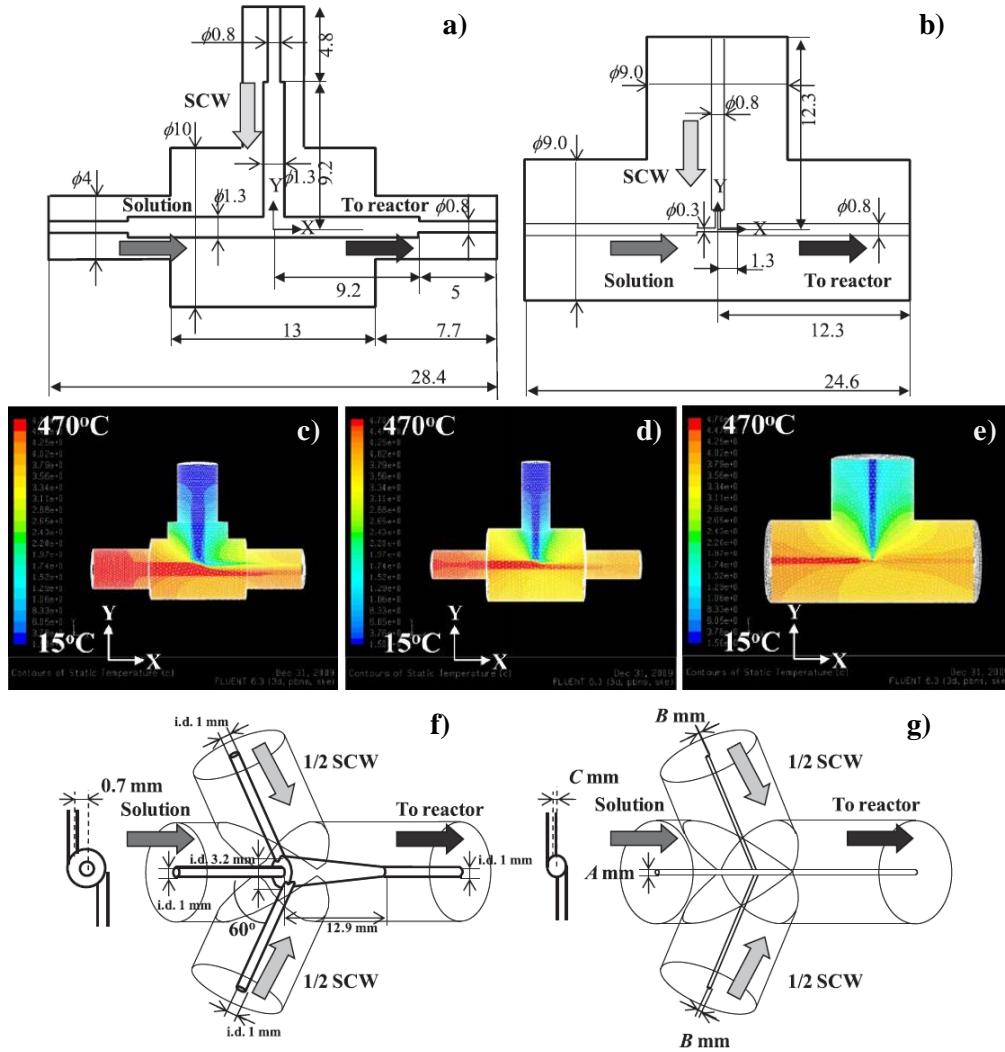
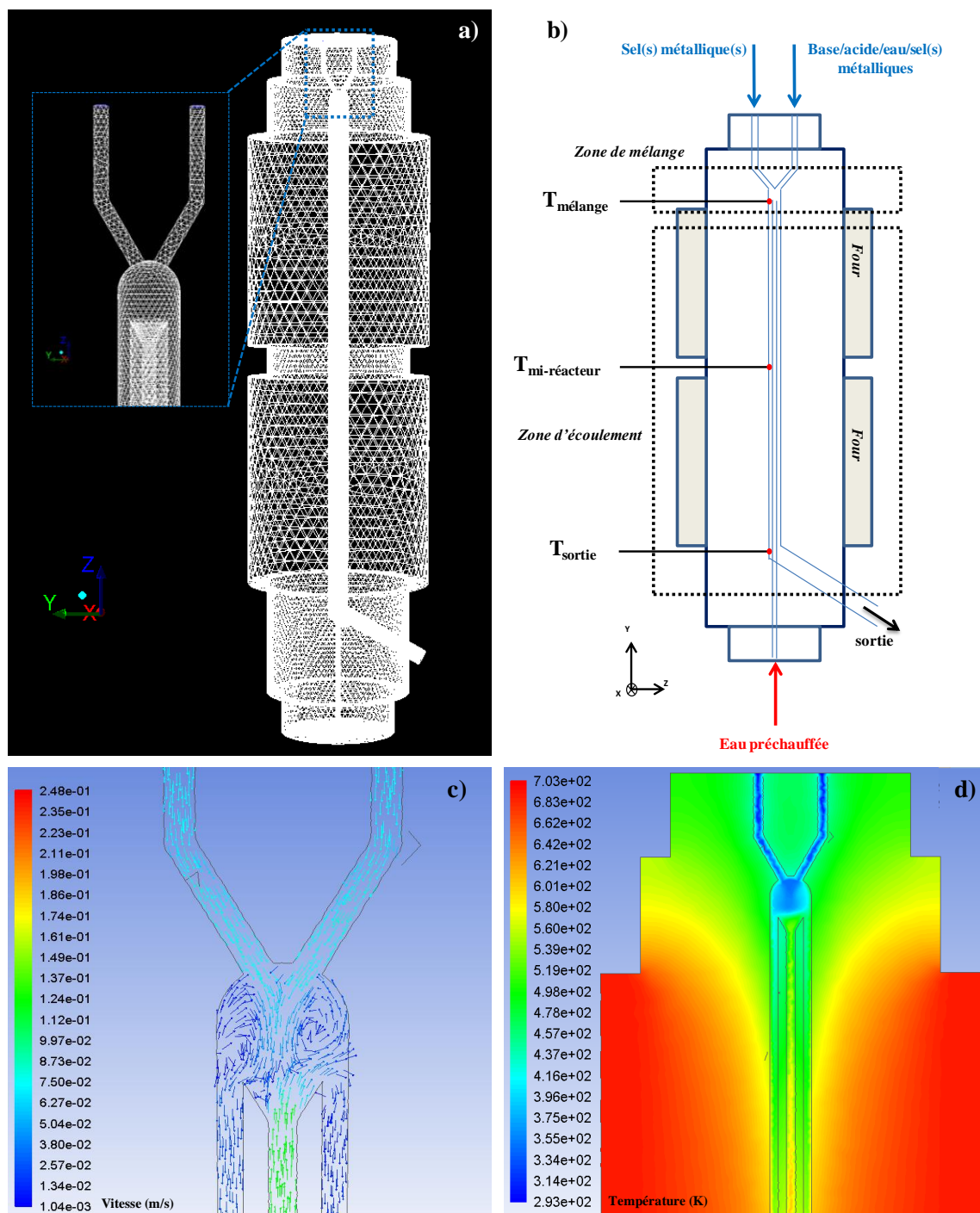


Figure 32: Illustration des mélangeurs développés par Kawasaki *et al.* ; a-b) morphologie des mélangeurs en T, c-e) Profils de température par simulation CFD, f-g) mélangeurs de type « swirl » (tourbillonnant) (Kawasaki, 2010a; Kawasaki, 2010b)

Enfin, le réacteur utilisé dans cette étude est inspiré de la géométrie en buse développée par Lester (Figure 30) et a donné lieu à un brevet (Aymes, 2011). En effet, il s'agit d'un réacteur à contre-courant constitué d'un bloc en inconel 625 dans lequel un tube, muni d'un embout conique à son extrémité, est disposé (Figure 33) (Aymes, 2011; Demoisson, 2011a). La suspension ainsi formée s'écoule entre le bloc et le tube interne. Contrairement au dispositif de Lester *et al.*, le réacteur développé au sein de l'Université de Bourgogne (Dijon) est un réacteur à trois entrées avec une géométrie « en Y » au niveau de la zone de mélange des fluides. Un autre élément qui différencie ce réacteur de celui élaboré à l'Université de Nottingham concerne la circulation des fluides. Dans le dispositif présenté en Figure 33, l'eau préchauffée est acheminée par le bas du réacteur dans le tube interne. L'embout conique disposé à l'extrémité du tube interne sert à améliorer le mélange entre l'eau préchauffée et les fluides froids (réactifs) qui arrivent par le haut du réacteur (Aymes, 2011) (Figure 33). Une

fois les particules formées, la suspension s'écoule entre le tube interne et le bloc d'inconel. Trois thermocouples de type K sont positionnés dans ce réacteur pour permettre la mesure ainsi que la régulation en température. Deux fours céramiques sont utilisés afin de maintenir le réacteur dans les conditions de température souhaitées. Grâce à ce réacteur, différents matériaux ont pu être synthétisés tels que TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , ZnO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Fe_3O_4 ou encore $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (Demoisson, 2011a; Demoisson, 2011b; Demoisson, 2011c; Maurizi, 2011; Leybros, 2012; Saviot, 2012).



D'autres applications du logiciel Ansys Fluent, et plus généralement d'un code CFD, sont possibles. La prise en compte de réaction(s) chimique(s) et du bilan de population pour prédire la formation de particules dans différents procédés a déjà été reportée. Des exemples sont ainsi détaillés dans le paragraphe suivant.

1.3.3.2. Prise en compte de la réactivité chimique pour la formation de particules

Ainsi, différents exemples d'articles s'intéressant à la prédiction de taille et de distribution de tailles par CFD lors de la formation de particules sont présentés (liste non exhaustive).

La formation de fines particules de sulfate de baryum par précipitation dans un réacteur tubulaire en présence d'un mélange turbulent a été étudiée (*Piton, 2000*). Les auteurs ont utilisé un modèle appelé « modèle de micromélange généralisé à 4 environnements » (*4-environment generalized micromixing* 4-EGM) afin de décrire le mélange turbulent et la précipitation du matériau en prenant en compte des équations de transport qu'ils ont préalablement définies. En effet, ce modèle a été décrit par plusieurs auteurs (*Villermaux, 1994; Fox, 1998*) et considère la réaction chimique $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightarrow C_{(s)}$. La taille moyenne et la distribution de tailles des cristaux sont simulées par le calcul des moments de la distribution. Ces résultats sur la précipitation du sulfate de baryum sont comparés aux travaux de Baldyga sur ce même matériau (*Baldyga, 1999; Baldyga, 2001*).

La synthèse de nanoparticules dans les procédés en phase gazeuse tels que les procédés d'atomisation par flamme (*aerosol flame* ou encore *spray pyrolysis*) a également été étudiée par CFD (*Wegner, 2000*). Les matériaux synthétisés sont principalement des oxydes métalliques comme TiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 mais aussi des métaux comme Pd (*Kruis, 1993; Johannessen, 1999; Schild, 1999; Tsantilis, 1999; Johannessen, 2000; Mühlenweg, 2002; Tsantilis, 2002; Torabmostaedi, 2013*). Les équations de transport utilisées sont celles du modèle RSM pour la prise en compte de la turbulence (paragraphe I.3.2.2.1, page 47) et d'un modèle Lagrangien (*monodisperse aerosol dynamics model* (*Pratsinis, 1988*)) pour le traitement de l'écoulement diphasique (paragraphe I.3.2.4.2., page 55).

La formation de nanoparticules de TiO_2 par un procédé sol-gel a été étudiée par Marchisio *et al.* à l'aide des équations du modèle *realizable* k- ϵ (paragraphe I.3.2.2.2., page 48) et de la méthode des moments (*Marchisio, 2009*). Ce même auteur a également traité la distribution de tailles des particules de $BaTiO_3$ formées par précipitation avec le modèle DQMOM

(paragraphe I.3.2.5.1., page 58) (Zucca, 2007), les vitesses de réaction chimique ainsi que les données thermodynamiques étant intégrées par des fonctions utilisateurs.

Dans les procédés utilisant du CO₂ supercritique (SAS, RESS), différents modèles sont proposés. Par exemple, Martín *et al.* ont utilisé les équations du modèle k- ϵ (paragraphe I.3.2.2.2., page 48) et de la méthode des moments (paragraphe I.3.2.5.1., page 58) pour décrire la turbulence et la distribution de tailles des particules de β -carotène et d'acide ascorbique (Martín, 2004). Dans une autre étude sur la formation du β -carotène dans un procédé SAS, Sierra-Pallares *et al.* ont utilisé les modèles DQMOM-IEM (*direct quadrature method of moment – interexchange with the mean*) pour déterminer la composition du milieu et la méthode QMOM (paragraphe I.3.2.5.1., page 58) pour résoudre les équations de bilan de population (Sierra-Pallares, 2012). Toujours dans le domaine supercritique, mais cette fois en milieu ammoniacal, Chen *et al.* ont modélisé la formation de GaN en utilisant un modèle appelé Darcy-Brinkman-Forchheimer (Chen, 2003). Enfin, la formation de nanoparticules de TiO₂ dans un réacteur continu fonctionnant en conditions hydrothermales supercritiques a été étudiée par CFD en considérant des vitesses de réaction intégrées par des fonctions utilisateurs et en résolvant la PBE par la méthode de discrétisation (Chen, 2011).

I.3.4. Démarche scientifique de cette étude

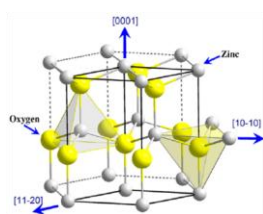
Ainsi, cette étude porte sur la détermination des mécanismes de germination et de croissance de nanoparticules d'oxyde métallique en milieu eau supercritique. En effet, très peu de données sont disponibles dans la littérature à ce sujet. Dans ce chapitre, il a été montré que pour atteindre les conditions supercritiques de l'eau, il faut travailler à des températures et des pressions très élevées ($P > 221\text{bar}$ et $T > 374^\circ\text{C}$). Ces contraintes limitent la possibilité d'une étude *in situ* des mécanismes de formation des particules (spectroscopie Raman, diffusion de rayons X, mesure de pH...). Ainsi, ces contraintes ont motivé notre choix concernant l'approche numérique par CFD afin de mieux comprendre les phénomènes hydrodynamiques et chimiques à l'intérieur du réacteur. De plus, le dispositif utilisé pour la synthèse des nanoparticules fonctionne en continu. Il est nécessaire de prendre en compte ce critère. En effet, la simulation par mécanique des fluides numérique (CFD) est utilisée pour apporter des informations sur les phénomènes d'échanges de matière et de chaleur dans le réacteur. Différents modèles permettant de prendre en compte la formation de nanoparticules par réaction entre deux espèces (ou plus) en phase liquide puis précipitation du soluté ont été

présentés Afin d'évaluer numériquement les caractéristiques des particules (taille et distribution de tailles), les équations du bilan de population sont résolues.

Les différents modèles utilisés dans le cadre de cette étude sont présentés dans le chapitre suivant. Les détails du maillage du réacteur sont également donnés. L'influence des paramètres opératoires sur le dispositif de synthèse hydrothermale en continu étendue au domaine supercritique est déterminée par corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation CFD, illustré en Figure 34.

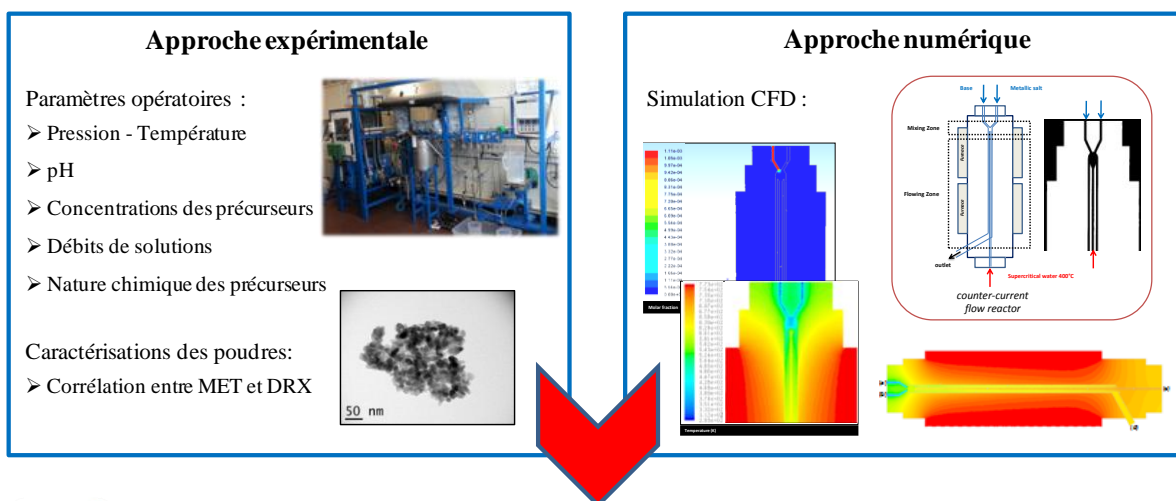
Approche des mécanismes réactionnels au-delà du point critique de l'eau

→ But: Compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance en milieu eau supercritique



ZnO utilisé comme matériau « modèle »

- Zinc → une seule valence: Zn(II)
- Une seule phase stable (type wurtzite)
- Structure hexagonale



Complémentarité des approches

Thèse « Jeune Chercheur-Entrepreneur » (JCE) financée par la région Bourgogne

Figure 34: Objectif de ce travail de thèse financé par la région Bourgogne entre 2010 et 2013

CHAPITRE II :

**Mécanisme de formation de ZnO
en milieu hydrothermal supercritique :
Approches expérimentale et numérique**

Chapitre 2 : Mécanisme de formation de ZnO en milieu hydrothermal supercritique : Approches expérimentale et numérique

Pour rappel, le but de cette étude est de comprendre les mécanismes de germination et de croissance des particules de ZnO en milieu SCW afin d'en contrôler la synthèse. L'objectif est de mettre en place une méthodologie pour évaluer l'influence des paramètres opératoires sur les mécanismes de formation de cet oxyde, choisi comme matériau « modèle », sous forme de nanopoudres. Ainsi, la finalité de ce travail est de pouvoir transposer le dispositif de synthèse en continu de l'échelle du laboratoire vers l'échelle industrielle en associant un effort de prédiction sur la morphologie et la granulométrie des nanopoudres élaborées. Ce chapitre est dédié à la présentation du dispositif et à l'ensemble des outils de caractérisation des produits synthétisés. Les caractéristiques du dispositif de synthèse ainsi que la méthodologie de récupération de poudres sèches seront ainsi détaillées. Enfin, l'influence de différents paramètres de synthèse sur la morphologie et la taille des particules de ZnO préparées sera étudiée tels que la pression, la température, le pH ou encore la concentration des précurseurs. Pour mener à bien cette étude, deux approches ont été entreprises en parallèle : la première est une approche expérimentale, axée « Génie des Matériaux » par la synthèse et la caractérisation des poudres et la seconde, axée « Génie des Procédés » par la modélisation des phénomènes qui ont lieu au sein du réacteur par mécanique des fluides numérique (CFD) (Figure 34). La corrélation entre les résultats expérimentaux et les profils de simulation numérique sur la morphologie des particules met clairement en évidence la complémentarité de ces deux approches afin de proposer des mécanismes de germination et de croissance de ZnO en milieu SCW.

II.1. Approche expérimentale

II.1.1. Elaboration de nanoparticules en suspension

Les nanoparticules de ZnO ont été préparées à l'aide d'un dispositif de synthèse hydrothermale en continu et en conditions sous- et supercritiques développé à Dijon (Figure 35). La Figure 35b présente le schéma de principe du dispositif dont le réacteur breveté (Aymes, 2011) a été présenté au chapitre précédent (Figure 33). La première étape de la synthèse consiste à solubiliser le précurseur métallique, généralement un sel métallique, dans de l'eau déminéralisée avec une concentration connue. Cette solution est mélangée à contre-courant dans le réacteur avec le solvant (eau préchauffée) et une autre solution réactive

(base ou autre précurseur métallique) dont la nature dépend du type de matériau synthétisé. Ces trois solutions sont acheminées jusqu'au réacteur grâce à des pompes hautes-pressions (pompes à membranes) de marque Lewa®.

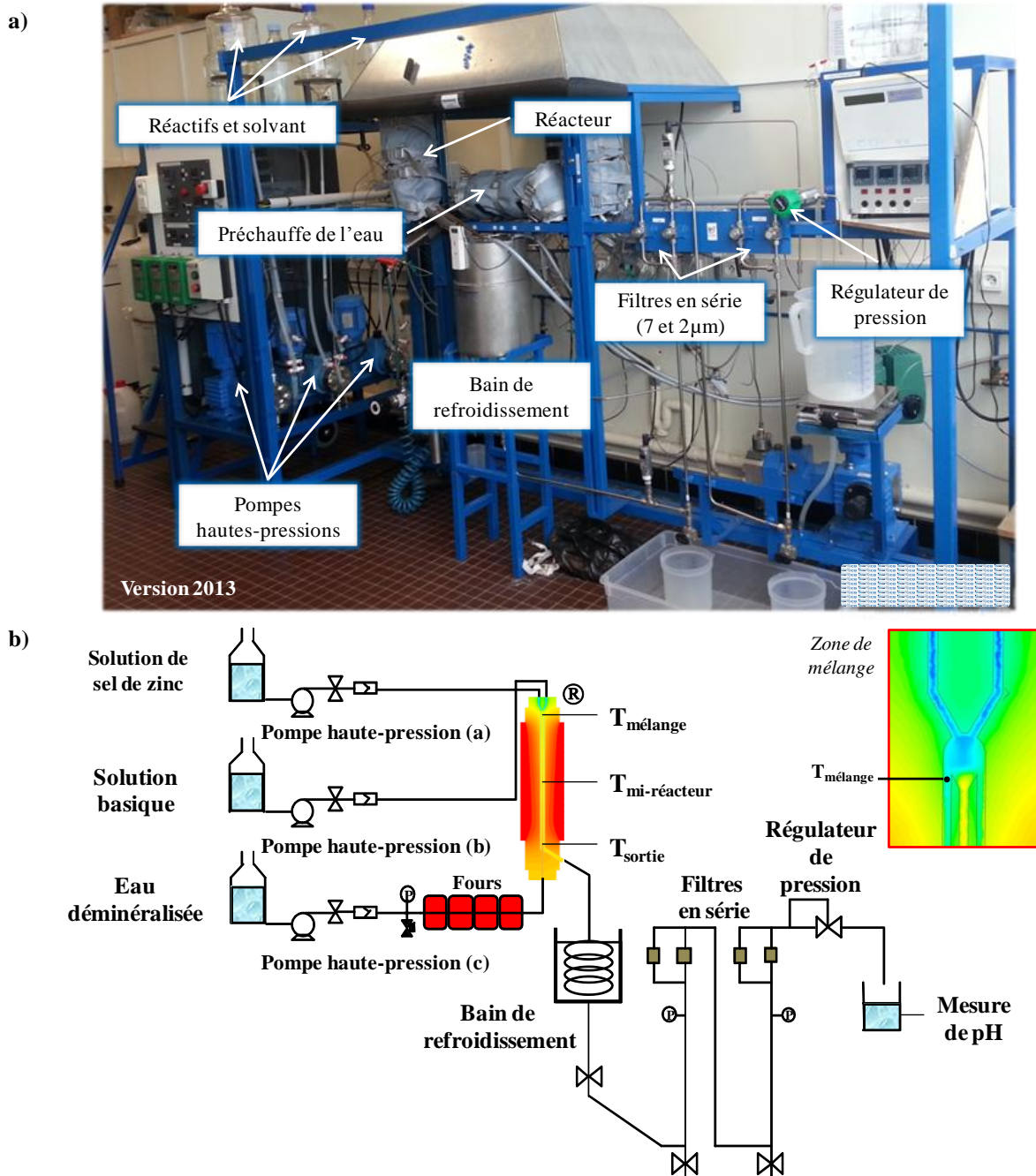


Figure 35: a) Photographie du dispositif de synthèse hydrothermale en continu et en conditions sous-/supercritiques développé au sein du laboratoire ICB de l'Université de Bourgogne, Dijon (Aymes, 2011; Demoisson, 2011a; Leybros, 2012); b) Schéma de principe de ce dispositif

L'ensemble du réacteur, entièrement usiné en Inconel 625, est chauffé grâce à deux fours céramiques blindés type 270 fournis par Bassompierre Scientax® ($T_{\text{max}} = 800^{\circ}\text{C}$). Trois thermocouples de type K en Inconel 625 fournis par Nova Swiss® permettent de réguler la puissance des fours grâce à des boucles d'asservissement et de relever les températures dans

les différentes zones du réacteur : au niveau du mélange ($T_{\text{mélange}}$), à mi-réacteur ($T_{\text{mi-réacteur}}$) et en sortie (T_{sortie}). Les régulateurs de température utilisés sont de marque Eurotherm[®] et de référence 3216. En sortie de réacteur, la suspension est rapidement refroidie grâce à un bain de refroidissement afin de limiter la croissance des particules. Ensuite, un système de filtres métalliques placés en série (7 et 2 μm fournis par Swagelok[®]) permet de retenir les particules agglomérées afin de protéger le régulateur de pression disposé en sortie de dispositif. Le régulateur de pression est un déverseur haute pression à piston de marque Swagelok[®] et de série KHB fonctionnant pour une pression maximale en sortie de 413bar. Le temps de résidence du fluide dans le réacteur est fonction des débits des pompes et est compris entre 5,5 et 22s (estimation par la simulation numérique). La sonde utilisée pour la mesure de pH en sortie de dispositif est une sonde de marque Schott[®]. Ainsi, une suspension de particules à température et pression ambiantes est recueillie en sortie du dispositif. Le paragraphe suivant résume les différentes étapes nécessaires à l'obtention de la poudre.

II.1.2. Récupération et caractérisation des poudres

II.1.2.1. Lavage des suspensions

Après obtention de la suspension, une étape de lavage est nécessaire (Figure 36). En effet, les particules sont en suspension dans une solution contenant le(s) précurseur(s) métallique(s) n'ayant pas réagi(s) (rendement <100%), les réactifs en excès ainsi que les produits secondaires de réaction. Ainsi, le lavage consiste en une purification de la suspension. Les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation (Figure 36), puis les particules sont redispersées dans l'eau déminéralisée sous ultrasons. Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que le pH de la phase liquide reste stable après centrifugation.

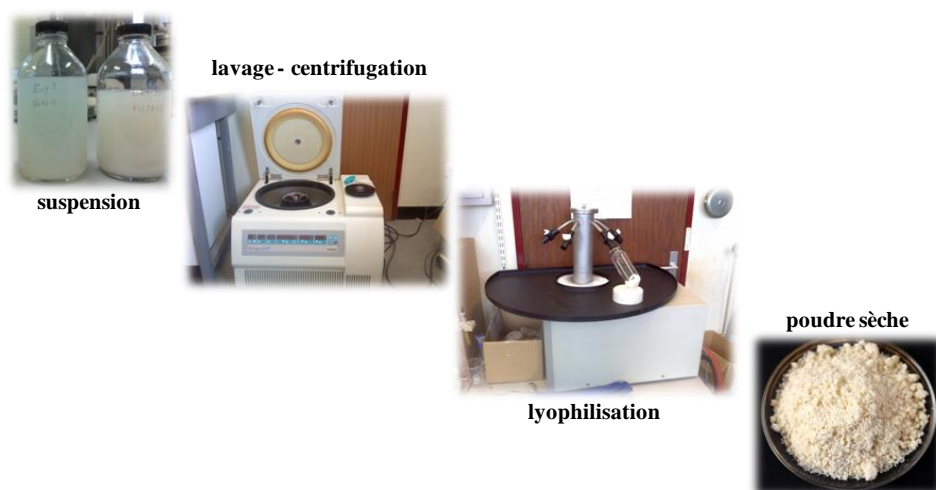


Figure 36: Traitement des suspensions par des cycles de lavage-centrifugation puis lyophilisation de la suspension permettant la récupération de poudre sèche

Dans le cas de la synthèse de ZnO, les suspensions sont centrifugées pendant 10 minutes sous une force de $10847\times g$ (15000 rpm), puis les particules sont redispersées dans de l'eau déminéralisée. Le nombre de cycle de centrifugation/lavage est fonction de la quantité de poudre préparée et dans le cas de la synthèse d'un gramme de poudre, 3 cycles sont nécessaires pour stabiliser le pH de la phase liquide à environ 7. Une fois que les suspensions sont lavées, des cycles de centrifugation supplémentaires sont réalisés afin de redisperser les particules dans le minimum d'eau (augmentation de la charge en solide) avant de passer à l'étape de séchage.

II.1.2.2. Lyophilisation des suspensions

La technique de séchage utilisée dans cette étude est la lyophilisation (Figure 36). Le principe est d'éliminer l'eau présente dans la suspension par sublimation. Pour ce faire, la suspension préalablement lavée est congelée dans l'azote liquide à 77K (-196°C) puis mise sous vide (de l'ordre de 1.10^{-3} mbar). L'utilisation de la lyophilisation plutôt que la technique classique d'évaporation a pour avantage de conserver les propriétés de l'échantillon, principalement sa nanostructure, en évitant la croissance et l'agglomération des particules qui ont lieu lorsque la température augmente.

Les poudres ainsi préparées sont caractérisées à l'aide des techniques qui sont présentées au paragraphe suivant.

II.1.2.1. Techniques de caractérisation

La nanostructure des poudres préparées a été observée par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Pour ce faire, un échantillon de poudre a été dispersé dans l'éthanol puis quelques gouttes ont été déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane en carbone. Les caractérisations ont été réalisées sur un microscope de type Jeol® JEM 2100LaB₆ (résolution ponctuelle de 0,25nm) fonctionnant sous une tension d'accélération de 200kV. Les observations de morphologie et de tailles de particules ont été réalisées en mode « champ-clair ». Enfin, les images sont acquises grâce à une caméra CCD Gatan US1000 et traitées à l'aide du logiciel DigitalMicrograph (Gatan, Inc.).

Afin d'étudier la composition de certaines poudres, des observations ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission Jeol® JEM 2100F (source à émission de champ FEG, résolution ponctuelle de 0,19nm) en mode balayage (*Scanning Transmission Electron*

Microscopy STEM). Des analyses spectroscopiques dispersives en énergie (EDX) ont été menées afin d'établir des cartographies chimiques illustrant la répartition des espèces chimiques au sein de l'échantillon.

La morphologie des particules pour certains échantillons a été mise en évidence par Microscopie Electronique en Balayage (MEB). Quelques gouttes de suspension alcoolique concentrée ont été déposées sur un substrat en silicium puis séchées à l'air pendant 1h. Les caractérisations ont été réalisées sur un microscope de type Jeol® JSM-6400F muni d'une pointe en W (cathode froide) comme source d'électrons et fonctionnant sous une tension d'accélération de 0,5-30kV. Les observations sont effectuées en mode électrons secondaires grâce à un scintillateur couplé à un photomultiplicateur.

Des caractérisations par spectroscopie Raman couplé à un microscope confocal ont été réalisées pour corrélérer les résultats de diffraction et les observations faites en microscopie. La spectroscopie Raman permet de déterminer rapidement la nature des phases synthétisées. L'instrument utilisé est un modèle inVia fourni par Renishaw® muni d'un laser Nd³⁺ : YAG doublé d'une longueur d'onde $\lambda = 532\text{nm}$. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un microscope de marque Leica® équipé d'un objectif x50. Le diamètre du faisceau focalisé sur l'échantillon est de l'ordre de $2\mu\text{m}$ pour une puissance d'environ 10mW (10% de la puissance initiale du laser).

Des analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) ont été entreprises, d'une part, pour identifier et quantifier les phases présentes dans chacune des poudres et, d'autre part, pour déterminer la taille des cristallites ainsi que le taux de microdistorsions. Le diffractomètre utilisé est de type D8 Advance équipé d'un détecteur linéaire Vantec utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. Les diffractogrammes ont été acquis pour un domaine angulaire de 20 à 90° (pas = 0.025° et temps/pas = 2s/pas soit une durée de 93 minutes). Dans certains cas, la présence de la phase $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ a été observée en plus de la phase wurtzite ZnO. Les pourcentages de chacune d'elles ont été déterminés à l'aide du logiciel Topas®, sur l'ensemble du diffractogramme, par la méthode « *qualitative Rietveld analysis* ». Pour ce faire, les données structurales des phases contenues dans l'échantillon ont été figées (structures cristallographiques, positions des atomes dans les mailles...). Seuls le facteur d'échelle, les paramètres de mailles, les tailles de cristallites et le taux de microdistorsions ont été ajustés par la méthode des moindres carrés. (Young, 1995). Cette analyse permet d'obtenir une

information sur la composition des poudres en pourcentage massique de chaque composé avec une incertitude sur la mesure estimée à 1%.

Afin de déterminer la morphologie et la taille des domaines cohérents de diffraction (ou cristallites) des nanoparticules de ZnO (dans des échantillons ne contenant pas de phase hydroxyde), les profils de raies DRX ont été traités par la méthode de décomposition pic par pic développée par Louër *et al.* (Louër, 1983). Selon Langford *et al.*, les pics de diffraction sont ajustés par des fonctions de Voigt qui sont une convolution de fonctions lorentzienne et gaussienne (Langford, 1993). La décomposition d'un pic permet d'obtenir sa position, sa largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum* FWHM), sa largeur intégrale (*integral breadth* β) ainsi que son facteur de forme (*Voigt parameter* $\varphi = \text{FWHM}/\beta$). La valeur de φ doit être comprise entre 0,634 et 0,939 qui sont les valeurs limites pour les fonctions lorentziennes et gaussiennes, respectivement. Ensuite, les contributions lorentziennes β_L et gaussiennes β_G de la largeur intégrale sont extraites et permettent d'évaluer l'effet de la taille des domaines cohérents de diffraction sur l'élargissement des pics, en prenant en compte l'élargissement dû à l'instrument (détermination de l'élargissement instrumental sur une poudre micronique bien cristallisée de LaB₆). Dans le cas où l'élargissement n'est dû qu'à un effet de taille et non à l'existence de contraintes, la taille apparente du domaine cohérent ε_β correspond à l'inverse de la largeur intégrale. Cette taille apparente est ensuite reliée aux dimensions réelles des particules via l'utilisation d'un coefficient géométrique. L'oxyde de zinc cristallisant dans une structure hexagonale compacte, l'hypothèse est de considérer cette maille comme un cylindre de diamètre D et de hauteur H tel que présenté en Figure 37a (Louër, 1983). Ainsi les paramètres D et H sont calculés à partir des valeurs d'épaisseur réelle τ associées à chaque valeur de ε_β à l'aide des équations suivantes (Langford, 1993) où Ψ_z est l'angle entre le vecteur de diffraction et l'axe du cylindre et $\Psi = \tan^{-1}(D/H)$:

$$\tau = H \sec(\Psi_z) \quad \text{pour} \quad 0 \leq \Psi_z \leq \Psi \quad (\text{Eq. II-1})$$

$$\tau = D \sec(\Psi_z) \quad \text{pour} \quad \Psi \leq \Psi_z \leq \pi/2 \quad (\text{Eq. II-2})$$

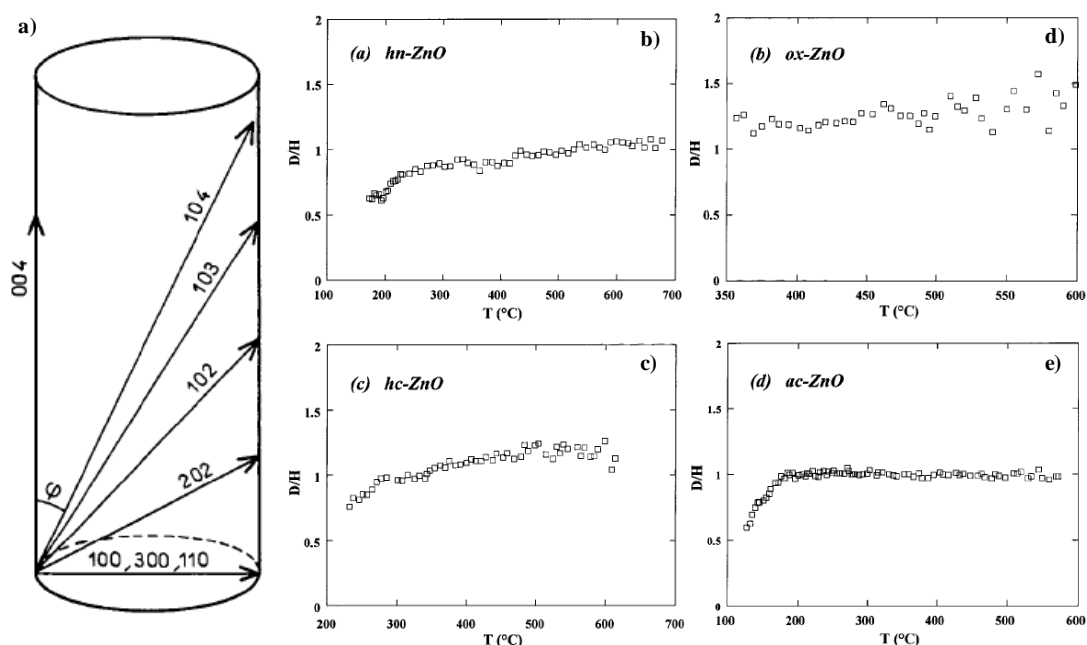


Figure 37: a) Illustration de la morphologie des cristallites de ZnO considérée dans la méthode de détermination de la morphologie des particules par DRX (Loüer, 1983); b - e) Illustrations de l'évolution du facteur D/H avec la température lors de la calcination de différents précurseurs de ZnO (Audebrand, 1998)

Ainsi, à partir des diffractogrammes il est possible d'estimer les dimensions réelles D et H des cristaux de ZnO ainsi que l'anisotropie (facteur D/H) qui découle de la structure en cylindre. Le facteur de forme D/H a déjà été utilisé pour observer les phénomènes de croissance des cristaux de ZnO en fonction de la température de décomposition de différents précurseurs (Audebrand, 1998). La Figure 37b-e illustre l'évolution du facteur D/H déterminé par cette méthode dans le cadre de l'étude pour la formation de ZnO par décomposition thermique de l'hydroxo-nitrate de zinc $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ (hn-), de l'hydroxo-carbonate de zinc $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (hc-), de l'oxalate de zinc $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ox-) et de l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ac-) (Audebrand, 1998).

Afin de déterminer la température (ou la gamme de température) de décomposition de l'hydroxyde de zinc ε et sa transformation en ZnO, une analyse de DRX en température entre 30 et 130°C a été conduite. Le dispositif utilisé est un D8 Advance de Bruker® équipé d'une chambre en température MRI. La montée entre 30 et 130°C a été effectuée par palier avec une rampe de montée en température de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les analyses ont été réalisées sur les paliers avec un temps de 1160s (gamme $17-44^\circ$, pas de $0,026^\circ$ et 1s/pas). Ces analyses ont été réalisées sous flux d'hélium.

Afin de confirmer les résultats de décomposition de l'hydroxyde de zinc ε -Zn(OH)₂ en ZnO observés lors de l'analyse DRX en température, des analyses thermogravimétriques

(ATG) ont été menées. L'instrument utilisé est un Discovery TGA de TA instruments® permettant une montée en température contrôlée entre 0,1 et 500°C.min⁻¹ jusqu'à 1200°C grâce à un chauffage Infrarouge. Ce matériel est prévu pour raccorder 4 gaz. Toutefois, seul un flux d'hélium a été utilisé. La charge maximum de poudre est de 750mg et une précision de mesure de 0,1% avec une justesse de 0,01% est atteinte. L'analyse a été réalisée entre la température ambiante et 200°C avec une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹ sous flux d'hélium (25mL.min⁻¹ au niveau de l'échantillon).

II.2. Simulation en CFD : Proposition d'un modèle de formation de nanoparticules de ZnO

Les hypothèses permettant de faire un choix parmi les modèles disponibles dans le logiciel Ansys Fluent (paragraphe I.3., pages 44-60) pour la simulation de la formation des nanoparticules de ZnO sont décrites ci-après.

II.2.1. Méthodologies et hypothèses

Afin de caractériser l'écoulement dans le réacteur à contre-courant dans lequel la réaction de formation des particules de ZnO a lieu, le nombre de Reynolds Re est calculé (Eq. II-3). Pour conduire ce calcul, la section de tuyauterie où circule l'eau préchauffée est considérée. Une température de 400°C et une pression de 300bar sont prises en compte. Dans ces conditions de température et de pression, la viscosité dynamique μ et la masse volumique ρ de l'eau sont égales à 44.10⁻⁶ kg.m⁻¹.s⁻¹ et 0,35g.cm⁻³ (Pezzani, 1992). Ainsi le nombre de Reynolds s'exprime en fonction du débit Q_v (en m³.s⁻¹), du diamètre hydraulique de tuyauterie D_h (en m) et de la section de tuyauterie S ($S = \pi \frac{D_h^2}{4}$, en m²) par :

$$Re = \frac{\rho Q_v D_h}{S \cdot \mu} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Si l'on considère un débit moyen d'eau supercritique de 20mL.min⁻¹ et un diamètre hydraulique D_h correspondant au diamètre interne du tuyau soit 2,4mm, alors l'application numérique donne un nombre de Reynolds proche de 1420. Or, un écoulement est caractérisé de turbulent lorsque la valeur du nombre de Reynolds est comprise entre 2000 et 3000, et de laminaire pour $Re < 1$. Ainsi, dans notre cas, l'écoulement est dit transitoire. Afin de permettre la modélisation de l'écoulement, un écoulement turbulent est considéré.

Le principe de la simulation numérique par CFD ainsi que les équations générales propres à la description des écoulements turbulents ont été présentées dans le chapitre précédent. Dans

le cadre de notre étude sur la germination et la croissance des particules de ZnO en milieu eau supercritique, ces équations sont considérées afin d'élaborer un modèle numérique le plus proche possible de la réalité.

Le modèle $k-\varepsilon$ est le plus couramment utilisé pour prendre en compte la turbulence en raison de sa simplicité et de sa faible consommation en temps de calcul, bien qu'il soit moins précis que les modèles $k-\omega$ ou RSM. En effet, de nombreux auteurs ont utilisé ce modèle dans le cas d'écoulements de fluides supercritiques (*Oh, 1997; Dutournie, 1999; Martín, 2004; Narayanan, 2008*). A l'inverse, le modèle RSM est plus précis mais plus coûteux en temps de calcul justifiant sa faible utilisation. En se basant sur les travaux de Moussière et de Sierra-Pallares *et al.* (*Moussière, 2007; Sierra-Pallares, 2012*), la turbulence est prise en compte dans cette étude en utilisant le modèle **$k-\varepsilon$ standard**. En effet, puisqu'un écoulement turbulent est considéré, le modèle Finite-rate ne peut être utilisé. De plus, un mécanisme chimique en 2 étapes est considéré pour la formation de ZnO, justifiant ainsi l'utilisation du modèle ***Eddy-Dissipation*** pour modéliser la réaction chimique. Enfin, l'écoulement diphasique fluide-particule est simulé en utilisant le **modèle Eulérien** afin de considérer un couplage « four-way » entre les phases (Figure 28, page 55). Afin de modéliser la précipitation des particules de ZnO, les équations du **bilan de population** sont également intégrées au modèle numérique. Ainsi, l'équation $\text{ZnO}_{(l)} = \text{ZnO}_{(s)}$ est prise en compte et le transfert de masse de la phase liquide (l) vers la phase solide (s) s'écrit :

$$\dot{m}_{ls} = \rho_s V_0 \dot{n}_0 + \sum G_{v,l} N_l \rho_s \quad (\text{Eq. II-4})$$

Ainsi, ce modèle permet la prise en compte d'écoulements diphasiques réactifs turbulents en milieu fluide supercritique.

II.2.2. Etapes préliminaires au calcul

Les composants du modèle sont désormais établis. Cependant, la représentation du réacteur dans lequel les équations de mécanique des fluides sont à résoudre est nécessaire. Une autre étape préalable au calcul est l'établissement de l'ensemble des données tabulées dans le modèle. Ces étapes sont présentées ci-après.

II.2.2.1. Maillage du réacteur

Avant toute étape de simulation, une représentation du réacteur en 2 ou 3 dimensions est nécessaire : on appelle cette étape le maillage (ou *meshing* en anglais). Il s'agit de reconstruire la morphologie du réacteur en le fractionnant en de nombreuses portions (cellules) de tailles et géométries variables (Figure 38) dans lesquelles les équations du modèle seront résolues. La précision de calcul est liée à la taille de la cellule dans laquelle le logiciel va résoudre les équations de mécanique des fluides. Il est donc possible de faire varier le volume (ou la surface) des cellules dans le cas d'un maillage en 3D (ou 2D) pour permettre d'améliorer la précision de calcul dans les zones les plus fines. Il est également possible de construire un maillage dit hybride pour lequel deux types de cellules sont utilisés. La puissance de calcul nécessaire à la résolution des équations dans un maillage en 2D est bien moins importante que pour une représentation en 3D. Cette simplification n'est possible que lorsque la géométrie du réacteur présente un axe de symétrie, ainsi une coupe selon cet axe suffit à représenter l'ensemble du réacteur. D'autre part, le choix de la géométrie des cellules va dépendre de la complexité de la structure à modéliser, du temps et de la puissance de calcul à disposition pour le paramétrage du maillage et pour les calculs. Ainsi, dans le cas de notre étude, un maillage en 3D est utilisé pour modéliser notre réacteur. Ce dernier est composé de 820 000 cellules de formes tétraédriques et de taille 1mm pour les zones d'écoulement des fluides et 3mm pour le bloc d'inconel. Ce réacteur breveté et ses composants (Aymes, 07/2009; Aymes, 2011) ont déjà été décrits (Demoisson, 2011a).

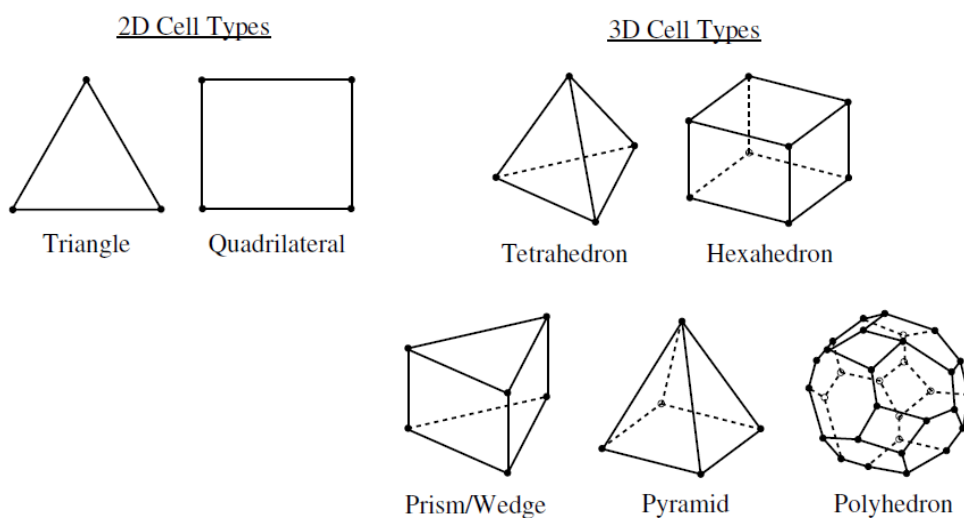
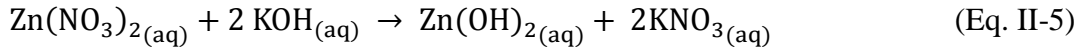


Figure 38: Types de cellules utilisables pour construire le maillage (Fluent, 2006)

II.2.2.2. Données tabulées

Afin de modéliser au mieux la formation des particules de ZnO, les données thermodynamiques des espèces qui entrent en jeu dans les réactions suivantes sont spécifiées dans le logiciel Fluent[®]. Les réactions considérées sont basées sur le mécanisme de formation des oxydes métalliques (Eq. I-1 et Eq. I-2) proposé par Adschiri *et al.* (Adschiri, 1992a).



Les données entrées dans la simulation sont résumées dans le Tableau 5 :

espèces	$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	$c_p \text{ (J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	$M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}} \text{ (J.kmol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ_{298\text{K}} \text{ (J.kmol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
Zn(NO₃)₂.6H₂O	2065	1084,79	189,38	-5,686.10 ⁸	180700
KOH	2044	1156,55	56,11	- 4,248.10 ⁸	78868,4
KNO₃	2109	953,51	101,1	-4,946.10 ⁸	133051,2
Zn(OH)₂	3053	-2525,405	99,39	-6,193.10 ⁸	-133500
ZnO	5606	493,51	81,48	1,104.10 ⁸	223800

Tableau 5: Tableau récapitulatif des données thermodynamiques des différentes espèces qui interviennent dans les équations chimiques du modèle de simulation numérique

Les propriétés de l'eau (viscosité, conductivité thermique, capacité thermique massique et masse volumique) sont calculées grâce aux équations empiriques déterminées à 25MPa sur la gamme de température 273-773K (*United Kingdom Committee on the Properties of Steam, 1970*). Ces équations sont listées en Annexe 1. Elles sont intégrées dans la modélisation par l'utilisation de fonctions utilisateurs UDF (*user defined functions*).

D'autre part, lors de l'intégration des équations de bilan de population dans le modèle de simulation, deux données essentielles doivent être prises en compte. Il s'agit de la vitesse de germination \dot{n}_0 et de la vitesse de croissance G_V qui interviennent dans la relation Eq. II-4. En se basant sur des données de la littérature (*Belt, 1976; Barbier, 2009*), la vitesse de croissance a été estimée à 10⁻⁹ m.s⁻¹. En ce qui concerne la vitesse de germination, une loi empirique basée sur des travaux réalisés au laboratoire ICB (Dijon) est utilisée (*Ariane, 2008*) comme décrit par Leybros (*Leybros, 2012*):

$$\dot{n}_0 = 7.10^8 \times \exp\left(-\frac{100}{(\ln S)^2}\right) \quad (\text{Eq. II-7})$$

Avec S le degré de sursaturation calculé à partir des concentrations initiales en Zn(II) et HO⁻ et du produit de solubilité déterminé par Sue (*Sue, 2002*).

II.2.3. Validation du modèle : corrélations entre la simulation et l'expérience

Afin de vérifier si le modèle proposé donne des résultats cohérents, des expériences ont été réalisées et corrélées aux résultats de simulation en considérant les échanges thermiques. Pour cela, les températures en zone de mélange (Figure 35b) ont été mesurées au cours des expériences et comparées aux températures simulées (Tableau 6). Il a ainsi été mis en évidence que ce modèle décrit fidèlement l'écoulement turbulent avec une bonne précision sur les températures puisque un écart entre les valeurs mesurées et simulées inférieur à 10% à été observé (*Demoisson, 2011a*).

Expériences	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Q_{prec} (mL.min ⁻¹)	14	38	14	38	14	38	14	38	20
Q_{prec} (mL.min ⁻¹)	14	14	38	38	14	14	38	38	20
Q_{prec} (mL.min ⁻¹)	14	14	14	14	38	38	38	38	20
$T_{\text{mélange}}$ mesurée (K)	547 ± 6	469 ± 1	461 ± 4	428 ± 5	624 ± 2	559 ± 3	546 ± 1	485 ± 1	536 ± 4
$T_{\text{eau préchauffée}}$ mesurée (K)	660 ± 0	660 ± 0	659 ± 0	660 ± 0	673 ± 1	677 ± 1	671 ± 0	671 ± 0	674 ± 1
$T_{\text{mélange}}$ simulée (K)	533,1	478,3	461,2	442,7	619,6	557,4	538,9	492,1	535,7
Erreur (%)	1,10	1,94	0,04	3,32	0,70	0,29	1,30	1,44	0,06

Tableau 6: Validation du modèle de simulation CFD proposé dans cette étude: corrélation entre les températures au niveau de la zone de mélange (Figure 35b) relevées expérimentalement et celles simulées

II.3. Complémentarité des deux approches : résultats & discussions

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les effets des différents paramètres opératoires sur la composition, la morphologie et la taille des particules par l'expérimentation et de corréler ces résultats avec la simulation numérique. La détermination des conditions optimales de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc est également importante dans l'optique du développement du procédé à l'échelle industrielle. Ainsi, l'étude est construite sur les déterminations successives des effets des 5 paramètres principaux de la synthèse qui sont la température, la pression, les concentrations de précurseurs, les débits de solutions et la nature chimique des précurseurs. La température dont il est fait référence dans la suite du travail correspond à la température en mi-réacteur (cf. Figure 35b).

Dans un premier temps, même si le dispositif permet de faire varier séparément la pression et la température, les effets de ces deux facteurs seront détaillés dans un même paragraphe. Ainsi, il est possible de présenter les résultats sur un diagramme d'état de l'eau illustrant l'évolution de la pression en fonction de la température et de déterminer les conditions de pression et de température les plus favorables à la formation de nanoparticules de ZnO. Ensuite, l'influence de l'ajout d'ions HO^- (et donc du pH en solution), dans les conditions de pression et de température définies au préalable, sur la stabilité des espèces du zinc est évaluée. Le ratio des concentrations initiales en précurseurs $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ est utilisé pour illustrer l'évolution du pH en solution puisque ce dernier ne peut être mesuré *in situ* à cause des conditions extrêmes (P et T). Une fois que le ratio optimal pour la formation des nanoparticules est déterminé, l'effet de la concentration en précurseur métallique (pour un ratio constant et égal au ratio optimal) est examiné. Enfin, à partir de ces résultats, l'influence du temps de séjour des particules dans le réacteur et des conditions hydrodynamiques (débits de solutions) sur leur morphologie et leur taille, est montrée. Une fois les conditions optimales de température, de pression, de concentration en précurseurs et de débits définies pour un couple précurseur métallique/base ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/KOH}$), l'influence de la nature chimique des précurseurs est étudiée en utilisant le sulfate ou l'acétate de zinc comme sel métallique et la soude ou l'hydroxyde de lithium comme base.

II.3.1. Effet de la pression et de la température

Afin d'observer l'effet de la température et/ou de la pression dans le système sur la production de nanopoudres de ZnO, les autres paramètres (concentration des solutions, débits...) sont fixés. En se basant sur les données de la littérature pour la synthèse de ZnO en continu et en milieu eau supercritique (Sue, 2003; Ohara, 2004; Sue, 2004d; Ohara, 2008), le choix du précurseur métallique s'est porté sur le nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De même, l'hydroxyde de potassium KOH a été utilisé comme base (Sue, 2003; Sue, 2004b; Sue, 2004d; Ohara, 2008). Les concentrations initiales de ces solutions réactives sont les suivantes : $0,06\text{mol.L}^{-1}$ en $\text{Zn(NO}_3)_2$ et $0,24\text{mol.L}^{-1}$ en KOH. La gamme optimale de fonctionnement des pompes hautes-pressions est comprise entre 10 et 38mL.min^{-1} . Par conséquent, le débit de chaque pompe est fixé à 20mL.min^{-1} . Une telle valeur de débit pour chacune des trois pompes permet d'atteindre un temps de résidence des particules dans le réacteur de l'ordre de 11 secondes (déterminé par simulation CFD).

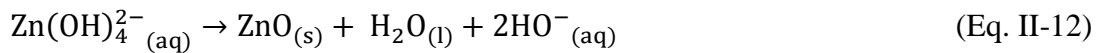
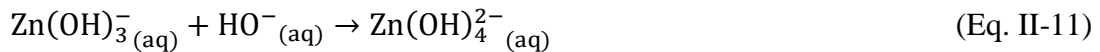
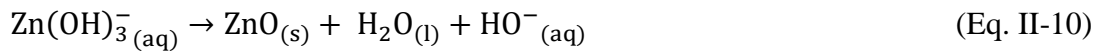
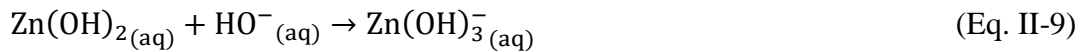
Le dispositif en continu autorise le découplage de la température et la pression. Ainsi, différentes expériences ont été réalisées dans les domaines liquide et supercritique du diagramme d'état de l'eau. Le Tableau 7 récapitule les conditions de synthèse pour les expériences réalisées entre 1 et 300bar et entre 30 et 400°C. L'écart sur les valeurs de pression correspond aux variations observées lors de la synthèse. Le Tableau 7 montre également une évolution de la composition chimique des poudres préparées à 30°C (Exp.1-4) en faisant varier la pression. La composition des échantillons ont été déterminées par DRX.

N° expériences	Pression (bar)	T _{mi-réacteur} (°C)	Proportion des phases
1	2 ± 1	29 ± 0	85% ZnO – 15% ε-Zn(OH) ₂
2	101 ± 5	30 ± 0	17% ZnO – 83% ε-Zn(OH) ₂
3	202 ± 5	31 ± 0	3% ZnO – 97% ε-Zn(OH) ₂
4	304 ± 5	31 ± 0	1% ZnO – 99% ε-Zn(OH) ₂
5	2 ± 1	50 ± 3	100% ZnO
6	306 ± 6	52 ± 1	42% ZnO – 58% ε-Zn(OH) ₂
7	2 ± 1	86 ± 2	100% ZnO
8	300 ± 1	98 ± 2	
9	46 ± 1	253 ± 2	
10	102 ± 1	305 ± 4	
11	168 ± 1	353 ± 3	
12	300 ± 1	210 ± 1	
13	300 ± 1	294 ± 2	
14	299 ± 2	396 ± 5	

Tableau 7: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 1 à 14 pour lesquelles les effets de la pression et de la température en mi-réacteur sont observés

En effet, l'analyse par DRX montre que la poudre préparée à 1bar et à 30°C (Exp.1) se compose de ZnO et de ε-Zn(OH)₂ (85% et 15%, respectivement) comme le montre la Figure 39. Le calcul des proportions de chaque phase a été réalisé via le logiciel Topas[®] à partir des fiches ICDD du ZnO et de la phase ε-Zn(OH)₂ : 036-1451 et 038-0385, respectivement. Les pourcentages sont donnés à l'unité près car il n'a pas été possible d'intégrer l'orientation préférentielle selon le plan (002) pour la phase zincite (ZnO). Ces résultats sont corroborés par ceux obtenus en spectroscopie Raman. La Figure 40 montre dans le cas de l'expérience 1 (P = 1bar et T = 30°C) la présence de pics caractéristiques de la structure wurtzite (400-500cm⁻¹) ainsi que des bandes larges caractéristiques des vibrations des liaisons O-H vers 3500cm⁻¹. Ces résultats sont confirmés par une observation au MEB (Figure 41) de particules

présentant deux morphologies différentes : des particules en « étoiles » de tailles submicroniques (aussi reportées sous le nom de fleurs (*Zhang, 2004b; Xiao, 2009; Xie, 2009; Li, 2010*)) et des particules de formes géométriques (polyédriques) de taille supérieure à 3µm. En se basant sur ce seul échantillon, il n'est pas possible de faire un lien entre les phases (ZnO et ε-Zn(OH)₂) et les morphologies observées au MEB. Toutefois, la coexistence de ces deux phases a déjà été observée dans des conditions similaires de température et de pression par Moezzi *et al.* dans leur étude sur la formation de nanoparticules d'oxyde de zinc en conditions hydrothermales (*Moezzi, 2011*). Ils ont conclu que l'excès d'ions hydroxydes à température ambiante favorise la solubilisation des cristaux de ε-Zn(OH)₂ et donc la formation de ZnO selon les équations Eq. II-8 à Eq. II-12 (*Moezzi, 2011*). Ils ont également montré que ce phénomène se produit jusqu'à atteindre l'équilibre de solubilité pour l'hydroxyde de zinc (espèce la plus soluble des deux en milieu aqueux). McBride *et al.* ont conclu qu'il y a toujours précipitation de ZnO dans une solution saturée de wulfingite (ε-Zn(OH)₂) dans les conditions qui permettent à l'oxyde de se former spontanément à partir de l'hydroxyde en raison de la différence de solubilités entre les deux espèces ($s_{\text{oxyde}} < s_{\text{hydroxyde}}$) (*McBride, 2003*).



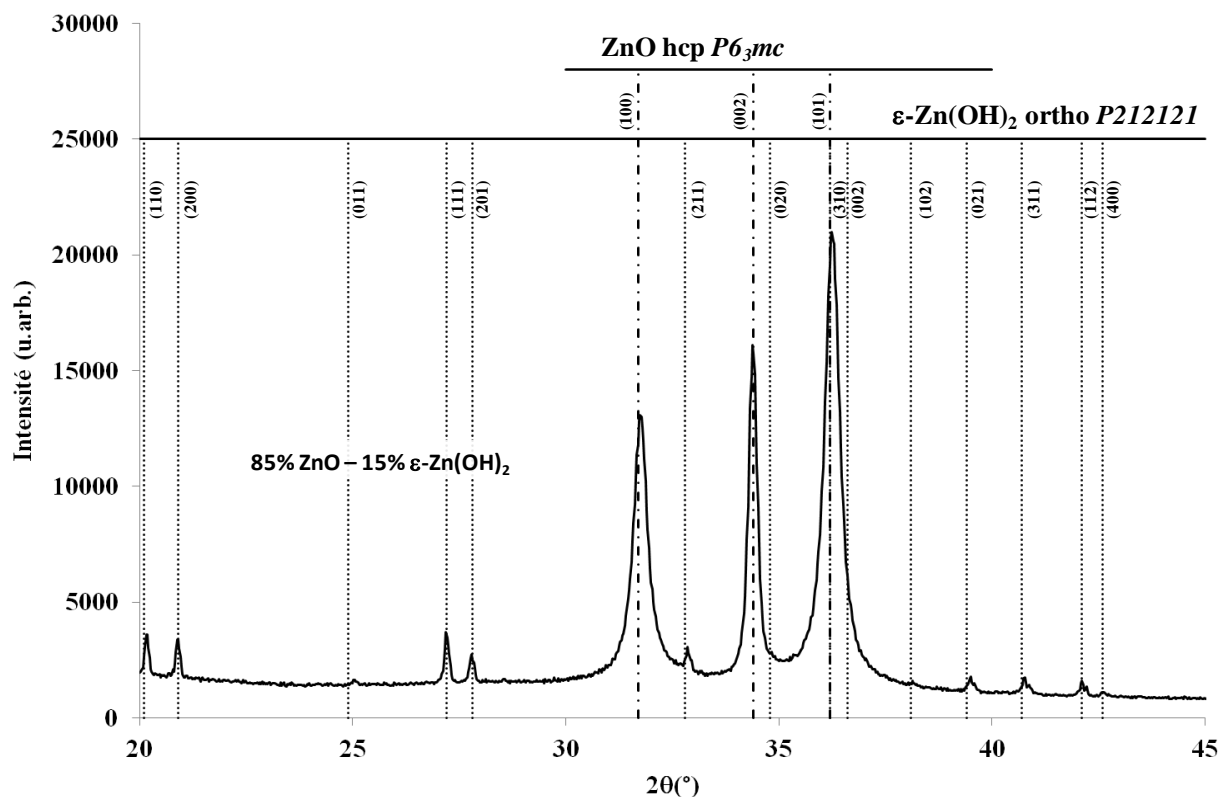


Figure 39: Diffractogramme de l'échantillon préparé à 1 bar et à 30°C (Exp.1) ; Présence des phases zincite (ZnO ICDD 036-1451) et wulfingite (ϵ -Zn(OH)₂ ICDD 038-0385) ; le dosage des phases a été mené à l'aide du logiciel Topas par la méthode de Rietveld (les paramètres structuraux sont figés, le facteur d'échelle, les paramètres de mailles, les tailles de cristallites et le taux de microdistorsions sont ajustés)

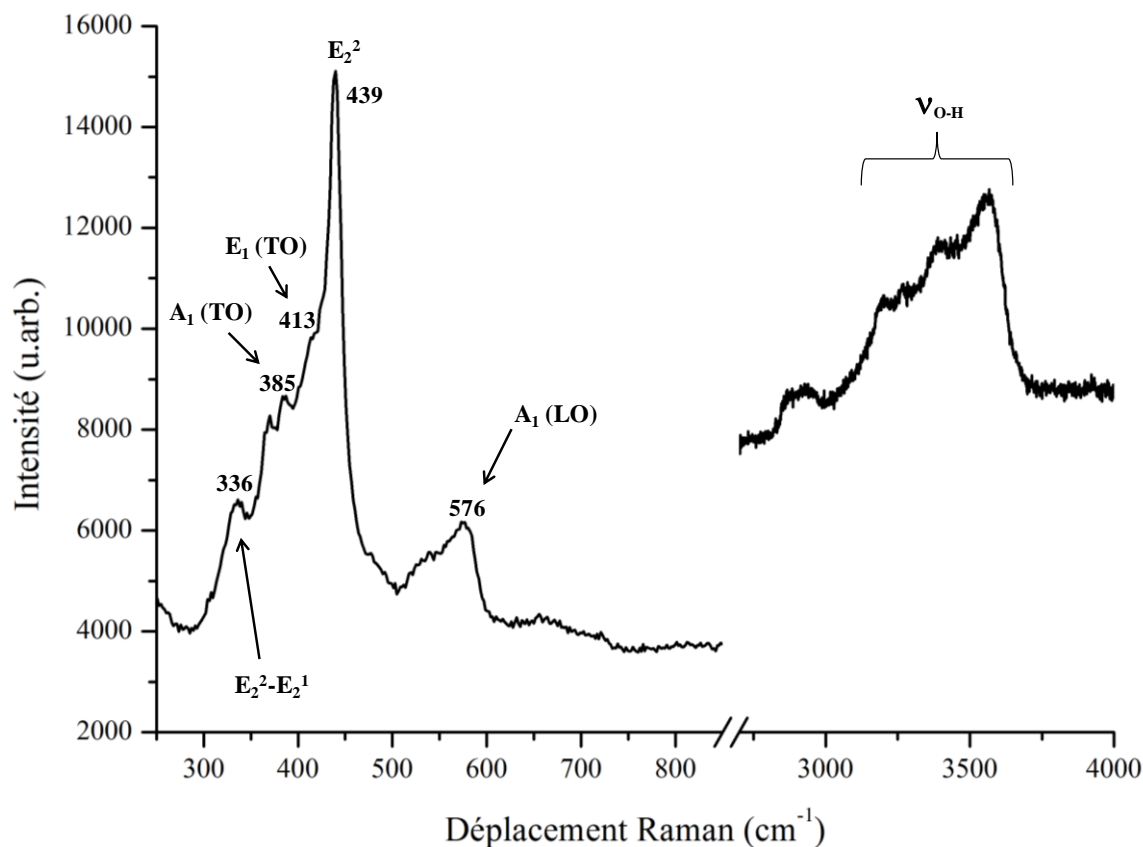


Figure 40: Spectre Raman de l'échantillon préparé à 1 bar et à 30°C (Exp.1) ; Attribution des modes $E_2^2-E_2^1$, $A_1(TO)$, E_2^2 et $E_1(LO)$ caractéristiques de la phase wurtzite ZnO (Xu, 2001; Wu, 2002; Fan, 2004; Geng, 2004; Alarcon-Llado, 2008; Souissi, 2012)

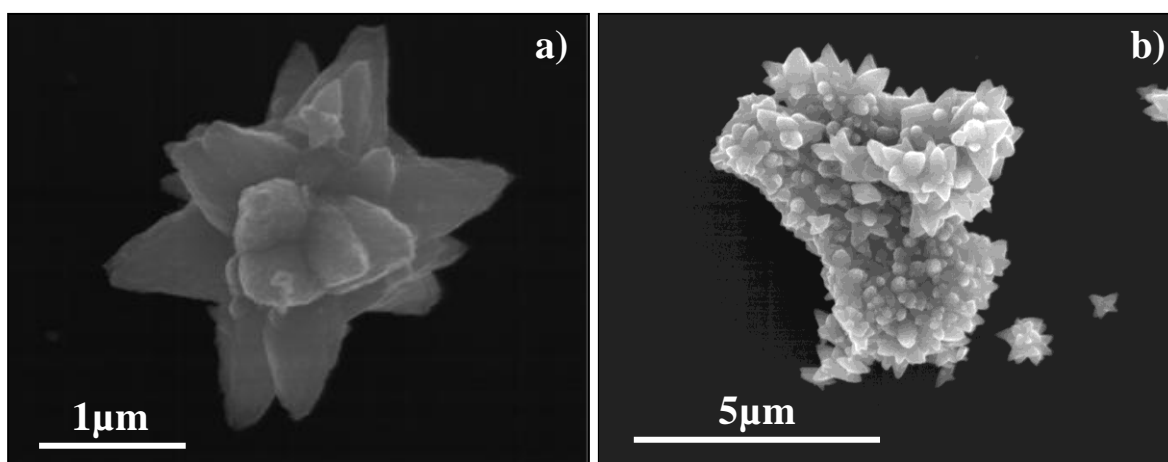


Figure 41: Clichés MEB illustrant les différentes morphologies de particules observées pour l'échantillon préparé à 1bar et à 30°C (Exp.1), a) morphologie en étoiles (ou fleurs), b) morphologie en polyèdre avec présence de cristaux en étoiles en surface

A 30°C, lorsque la pression dans le système augmente à 101, 202 et 304bar, un changement en DRX est observé puisque le ratio des quantités de chacune des deux phases est modifié. En effet, la Figure 42 illustre l'évolution des phases déterminées par DRX en fonction de la pression à la température de 30°C. La structure ϵ -Zn(OH)₂ devient majoritaire au-delà de 101bar et la proportion de ZnO est inférieure à 1% à 304 bar. Ce phénomène est également observé en spectroscopie Raman (Figure 43). La Figure 43 présente les spectres Raman des échantillons Exp.1 et Exp.4 préparés à 1bar et à 304bar. Le spectre Raman de l'échantillon Exp.4, est identique à celui déterminé par Lutz *et al.* (Lutz, 1998) dans l'étude de la structure d' ϵ -Zn(OH)₂.

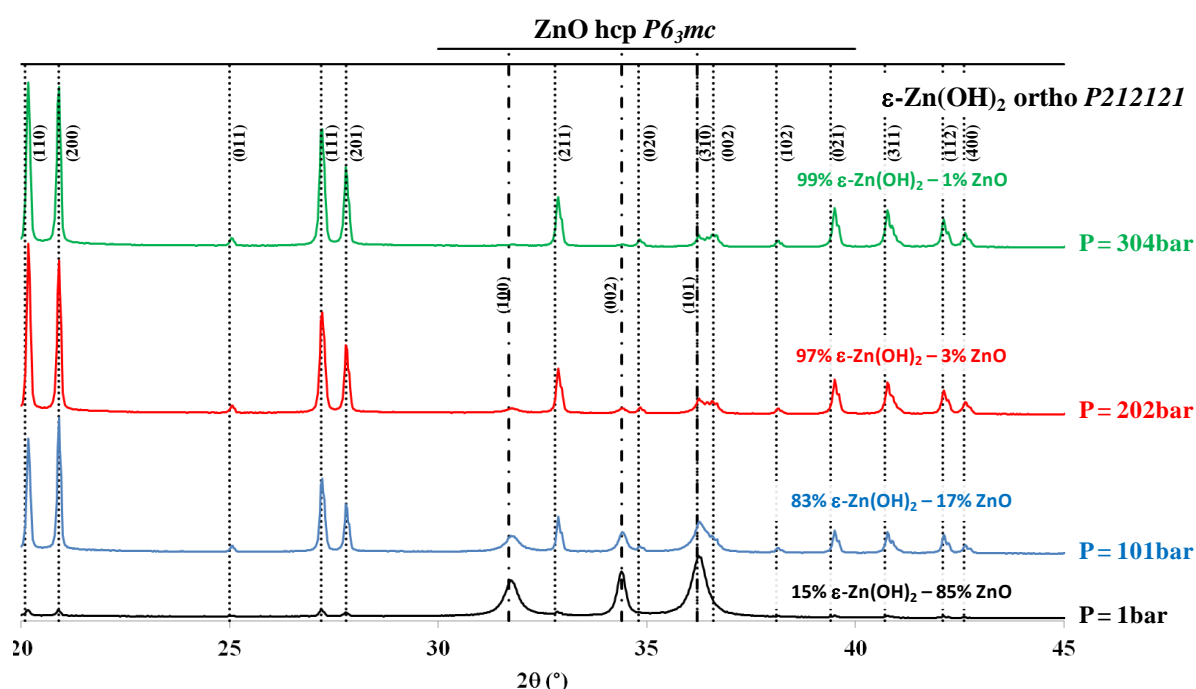


Figure 42: Evolution des phases déterminées par DRX en fonction de la pression à T = 30°C
fiche ICDD: ZnO 036-1541 et ϵ -Zn(OH)₂ 038-0385
(ligne noire : Exp.1, ligne bleue : Exp.2, ligne rouge : Exp.3 et ligne verte : Exp.4)

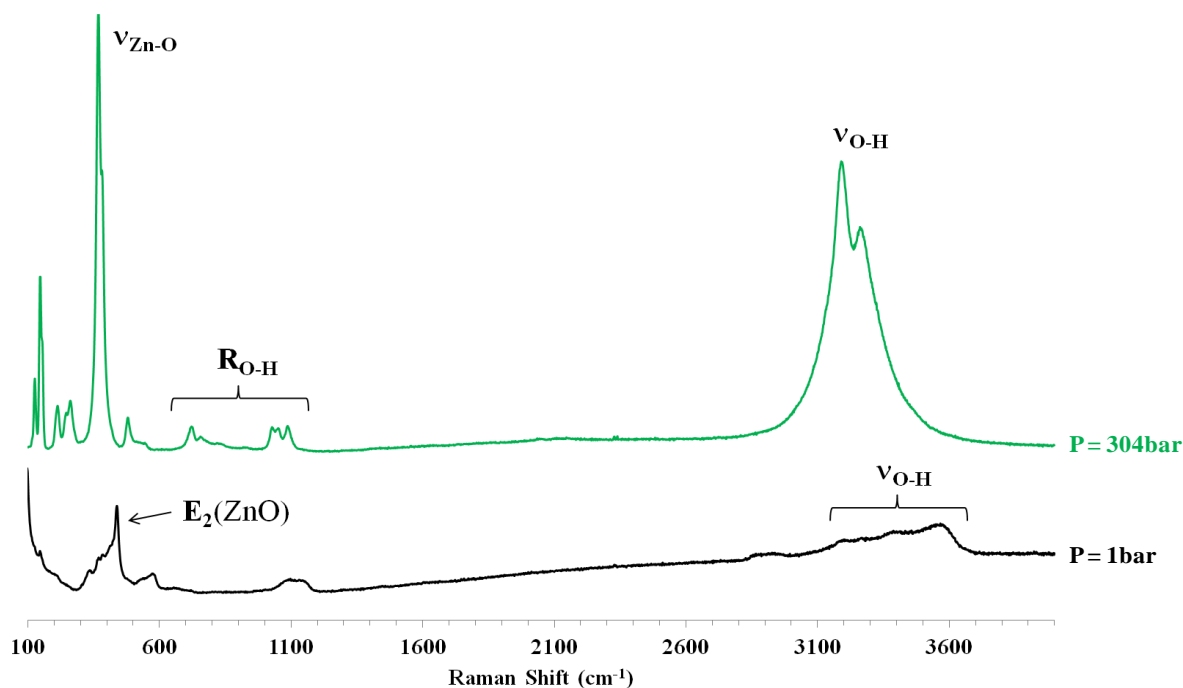


Figure 43: Evolution du spectre Raman à $T = 30^{\circ}\text{C}$ en fonction de la pression; le spectre à $P = 304\text{bar}$ est caractéristique de la structure $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ (Lutz, 1998) (ligne noire : Exp.1 et ligne verte : Exp.4)

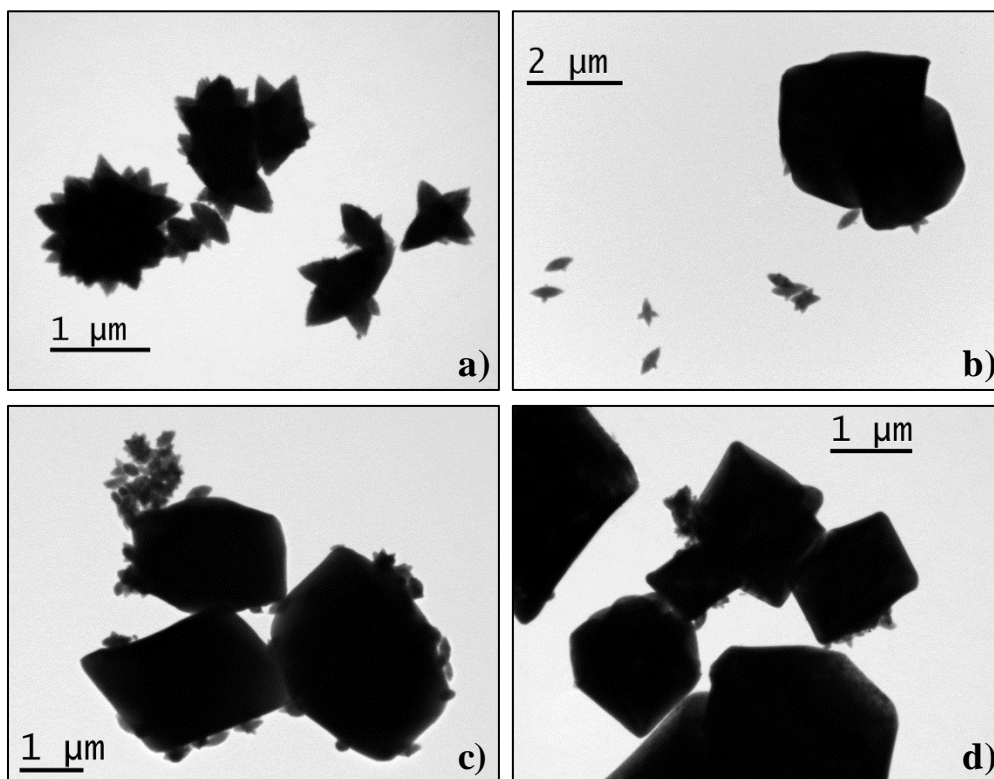


Figure 44: Images MET en champ clair des échantillons préparés à température ambiante sous une pression variable; a) Exp.1: 1bar, b) Exp.2: 101bar, c) Exp.3: 202bar, d) Exp.4: 304 bar

Des analyses en microscopie électronique en transmission ont ensuite été effectuées afin d'établir une corrélation entre la morphologie et la structure des matériaux. La Figure 44 montre l'évolution de ces morphologies avec la pression à température ambiante. Dans les quatre cas présentés, deux morphologies sont observées : des étoiles et des polyèdres. Lorsque

la pression augmente, le rapport du nombre d'étoiles sur la quantité de polyèdres diminue. Ainsi, cette observation est corrélée aux résultats de DRX et confirme que la morphologie en étoile correspond à la phase ZnO comme indiqué dans la littérature (Zhang, 2004b; Xiao, 2009; Xie, 2009; Li, 2010) alors que les polyèdres correspondent à l'hydroxyde de zinc (McBride, 2003; Xie, 2009; Wang, 2011b; Jia, 2012).

Afin de valider cette hypothèse, des tests de calcination au sein d'un four tubulaire en présence d'argon ont été réalisés sur l'échantillon Exp.3 (rampe de montée en température : 50°C/min, durée du palier : 2h). La Figure 45a illustre la morphologie des particules après une calcination à 200°C et la Figure 45b montre les phases en présence. Il apparaît que l'hydroxyde de zinc a disparu au profit de la phase zincite. De même, la Figure 45a montre que les particules polyédriques de taille micronique se sont dégradées sous l'effet du traitement thermique. Cette dégradation est due à la transformation par voie solide de l'hydroxyde en oxyde, libérant des molécules d'eau et provoquant l'explosion de la structure. Plusieurs auteurs (Ghotbi, 2010; Li, 2010; Nicholas, 2012) ont montré que les particules de ZnO synthétisées en conditions hydrothermales se forment selon deux phénomènes : la transformation par voie solide (Eq. II-13, (Moezzi, 2011; Nicholas, 2012)) et la dissolution/re-précipitation en milieu aqueux (équations Eq. II-8 à Eq. II-12 (Moezzi, 2011)) comme le montre la Figure 46 proposé par Nicholas *et al.* (Nicholas, 2012).

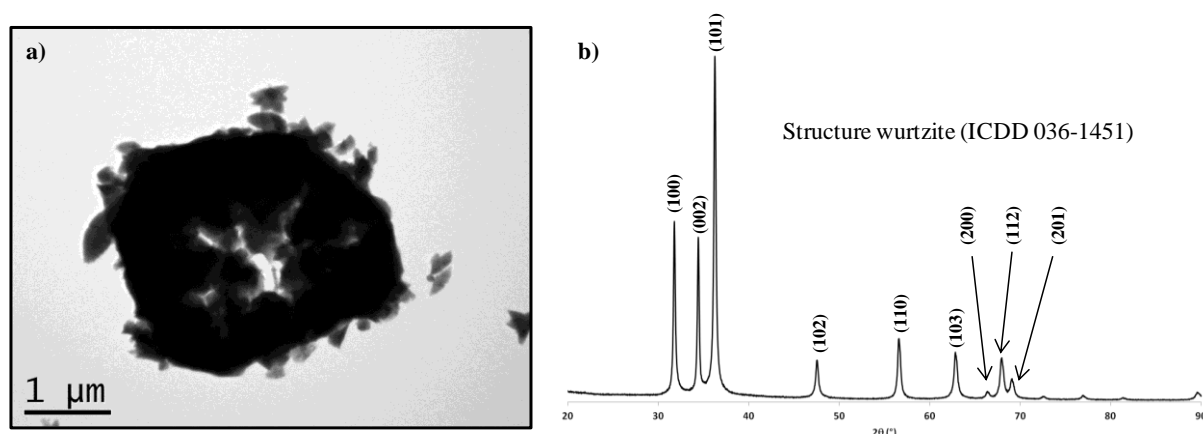


Figure 45: Caractéristiques de l'échantillon Exp.3 (200bar - 30°C) après calcination à 200°C pendant 2h sous flux d'argon; a) images MET en champ clair illustrant la morphologie des particules, b) diffractogramme (structure wurtzite du ZnO)



Nicholas *et al.* ont ainsi mis en évidence par analyses XPS et SIMS que de l'eau se forme et reste à l'intérieur des cristaux et, ce pour des températures comprises entre 20 et 90°C (Nicholas, 2012). On remarque également sur la Figure 45a que la morphologie de type

« fleur » des particules de ZnO reste inchangée pendant le traitement thermique. Cela est cohérent puisque ZnO est la phase stable à haute température, elle ne subit donc pas de modification.

Ainsi, il est alors possible de conclure sur la morphologie propre à chaque phase : le ZnO se présente sous forme d'étoiles à 30°C alors que l'hydroxyde de zinc ϵ se présente sous forme de polyèdres de tailles microniques. La morphologie en étoiles des particules de ZnO a déjà été observée par Oliveira *et al.* dans le cas d'une synthèse hydrothermale dite classique (20°C – 1bar) (Oliveira, 2003).

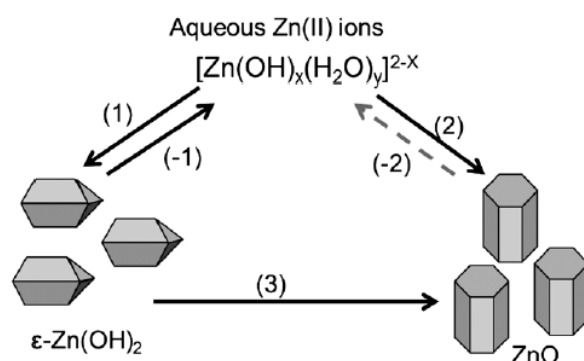


Figure 46: Proposition d'un mécanisme de transformation de ϵ -Zn(OH)₂ en ZnO (Nicholas, 2012) ; étape de dissolution/reprécipitation : (-1)→(2) ; étape de transformation par voie solide : (3)

La stabilisation de la phase hydroxyde à 30MPa peut s'expliquer par l'application d'une pression insuffisante dans le système afin de déplacer l'équilibre entre les deux espèces. En effet, une pression de l'ordre du gigapascal devrait montrer la formation de ZnO. Les auteurs postulent que l'enthalpie standard de réaction pour l'équation Eq. II-14 (équivalente à l'équation Eq. II-13 en considérant l'hydroxyde de zinc ϵ) est $\Delta_r H^\circ(25^\circ\text{C}) = 5,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$; l'enthalpie libre standard de cette même réaction est $\Delta_r G^\circ(25^\circ\text{C}) = - 4,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$.



Une élévation de température tend à déplacer l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique. Or, les valeurs thermodynamiques indiquent que la réaction est endothermique dans le sens direct ($\epsilon\text{-Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO}$). Une augmentation de la température tend donc à déplacer l'équilibre dans le sens de formation de ZnO. L'étape suivante est donc de montrer qu'une augmentation de température au sein de notre dispositif lors de la synthèse influe sur la composition et la morphologie des particules.

L'augmentation de la température de 30°C à 50°C à la pression atmosphérique (Exp.5) conduit à la formation de particules de ZnO (Figure 47) avec une morphologie en étoile

(Figure 48b). Pour cet échantillon, l'analyse DRX montre que les paramètres de la maille hexagonale c et a évoluent avec la température mais que le ratio c/a est conservé égal à 1,603 (valeur théorique fiche ICDD 036-1451). Le décalage des pics observé sur la Figure 47 est donc dû au léger décalage en hauteur de l'échantillon par rapport à la position de référence (déplacement de l'ordre de $80\mu\text{m}$ estimé par ajustement grâce au logiciel Topas).

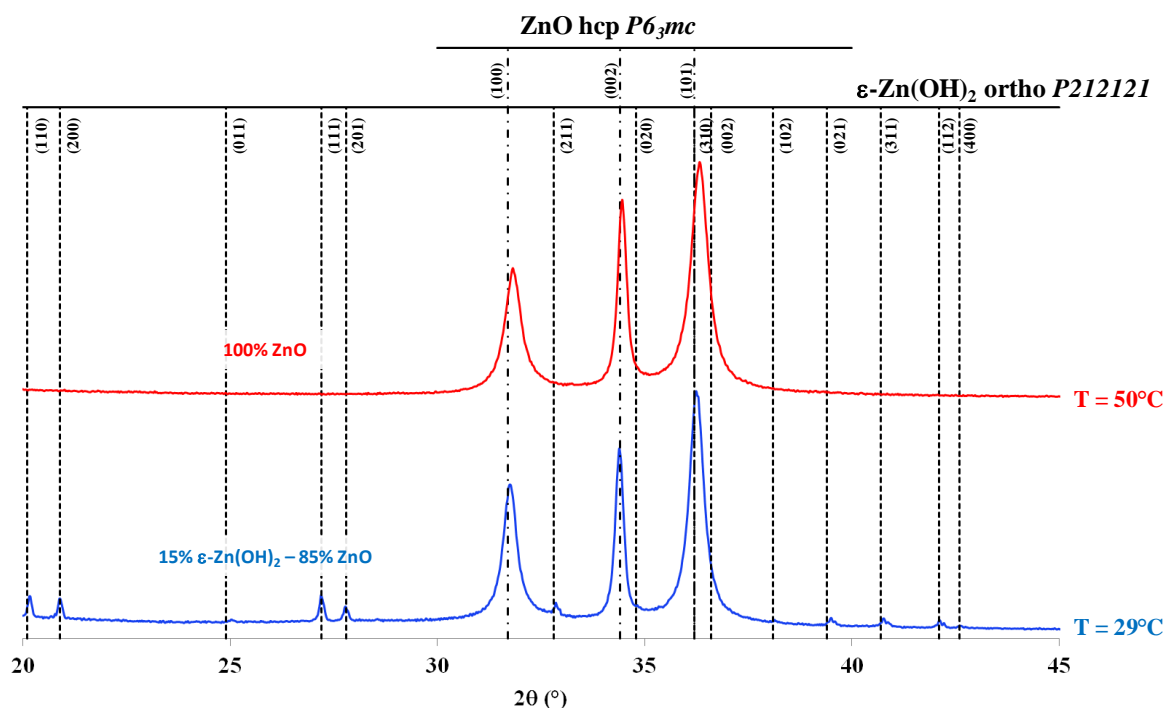


Figure 47: Evolution de la composition des poudres par DRX en fonction de la température à 1bar (ligne bleue : Exp.1 et ligne rouge : Exp.5) ; décalage des pics de diffraction pour Exp.5 dû à un mauvais positionnement de l'échantillon

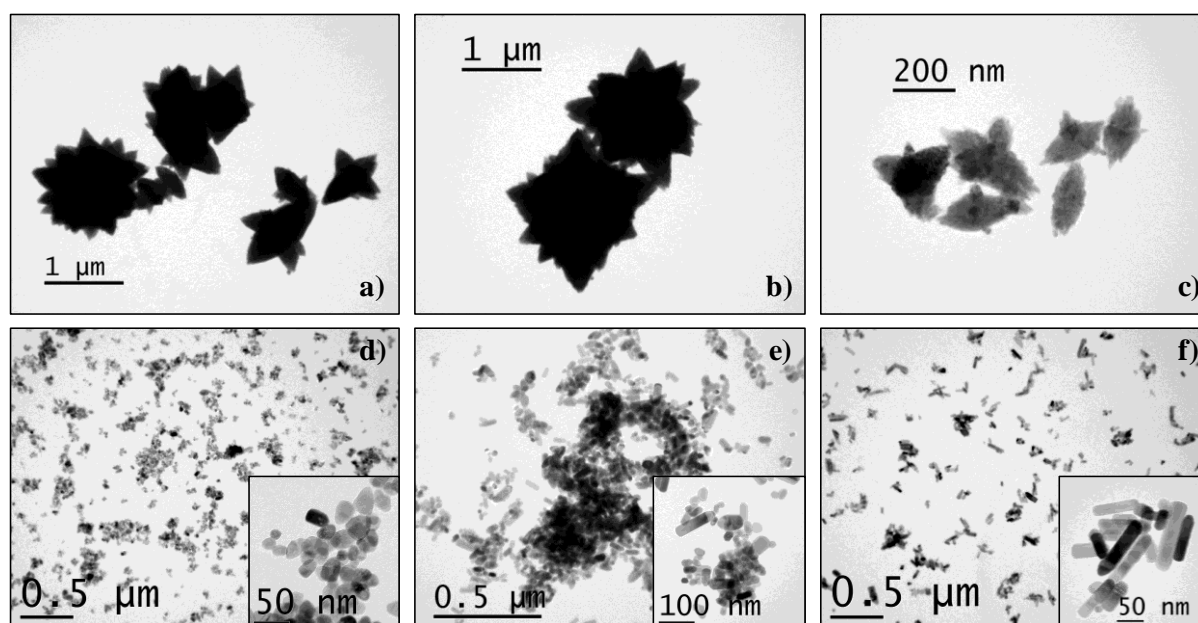


Figure 48: Evolution de la morphologie des particules de ZnO avec une augmentation de la température le long de la courbe d'équilibre liquide/gaz (en milieu liquide) ; a) Exp.1 : 1bar-30°C, b) Exp.5 : 1bar-50°C, c) Exp.7 : 1bar-86°C, d) Exp.9 : 46bar-253°C, e) Exp.10 : 102bar-305°C et f) Exp.11 : 168bar-353°C

Au-delà de 50°C, seule la phase zincite est observée. Il s'avère ainsi qu'une légère augmentation de la température (à la pression atmosphérique) favorise la transformation de la wulfgite en zincite, comme expliqué précédemment à partir des données thermodynamiques. De plus, une augmentation de la température à 86°C induit une modification de la morphologie des particules. Des particules en forme d'ellipsoïdes sont observées pour cet échantillon (Figure 48c). Oliveira *et al.* ont également observé une telle morphologie pour des particules de ZnO préparées par voie hydrothermale à 60°C (Oliveira, 2003). L'hypothèse d'une limitation de la croissance des particules dans certaines directions cristallographiques est postulée pour expliquer cette modification de morphologie. Ainsi, cette hypothèse est vérifiée lorsque la température augmente le long de la courbe d'équilibre liquide/gaz, c'est-à-dire à 253°C (Exp.9 : 46bar, Figure 48d), 305°C (Exp.10 : 102bar, Figure 48e) et 353°C (Exp.11 : 168bar, Figure 48f) puisqu'une diminution de la taille des particules entre 30 et 253°C est observée. De plus, comme le facteur de forme D/H tend vers 1, les particules deviennent sphériques (Tableau 8). Ainsi, cette tendance confirme la limitation de la croissance des particules dans certaines directions cristallographiques. Cependant, une augmentation de la taille des particules avec une évolution de morphologie est observée au-delà de 253°C. En effet, à plus haute température (353°C) les particules se présentent sous forme de bâtonnets de longueur 150-200nm et de largeur 40nm.

N° expériences	Proportion des phases	D _{DRX} (nm)	H _{DRX} (nm)	D/H
1	85% ZnO – 15% ε-Zn(OH) ₂	-	-	-
2	17% ZnO – 83% ε-Zn(OH) ₂	-	-	-
3	3% ZnO – 97% ε-Zn(OH) ₂	-	-	-
4	1% ZnO – 99% ε-Zn(OH) ₂	-	-	-
5	100% ZnO	18	40	0,45
6	42% ZnO – 58% ε-Zn(OH) ₂	-	-	-
7	100% ZnO	20	49	0,41
8		23	55	0,42
9		39	34	1,15
10		33	48	0,69
11		41	59	0,69
12		28	38	0,74
13		31	37	0,84
14		22	22	1,00

Tableau 8: Tableau récapitulatif des résultats de taille de cristallites et de calcul du facteur de forme par DRX ; les échantillons ne présentant pas une phase zincite pure n'ont pas été analysés par cette technique

L'influence d'une élévation de pression à la température de 30°C ainsi que d'une augmentation de la température le long de la courbe d'équilibre liquide/gaz (en conservant un milieu liquide) ont été étudiées. La prochaine étape est de s'intéresser à l'effet d'une élévation de température mais cette fois à une pression de 300bar. La formation des polyèdres de wulffingite a été observée à 30°C, toutefois leur transformation en ZnO dès 98°C sous 300bar est clairement observé par DRX (Figure 49). En effet, cette transformation débute dès 52°C puisqu'une proportion non négligeable de ZnO (42% ZnO, Tableau 7) est mise en évidence à cette température. La Figure 49 montre également la présence de β -Zn(OH)₂ sous forme de traces dans l'échantillon préparé à 52°C. L'hypothèse suivante est alors avancée : β -Zn(OH)₂ est une phase métastable qui intervient lors de la transformation en phase solide de la phase ϵ -Zn(OH)₂ en ZnO. Ceci expliquerait la présence de cette nouvelle phase uniquement sous forme de traces et sa disparition au-delà de 52°C.

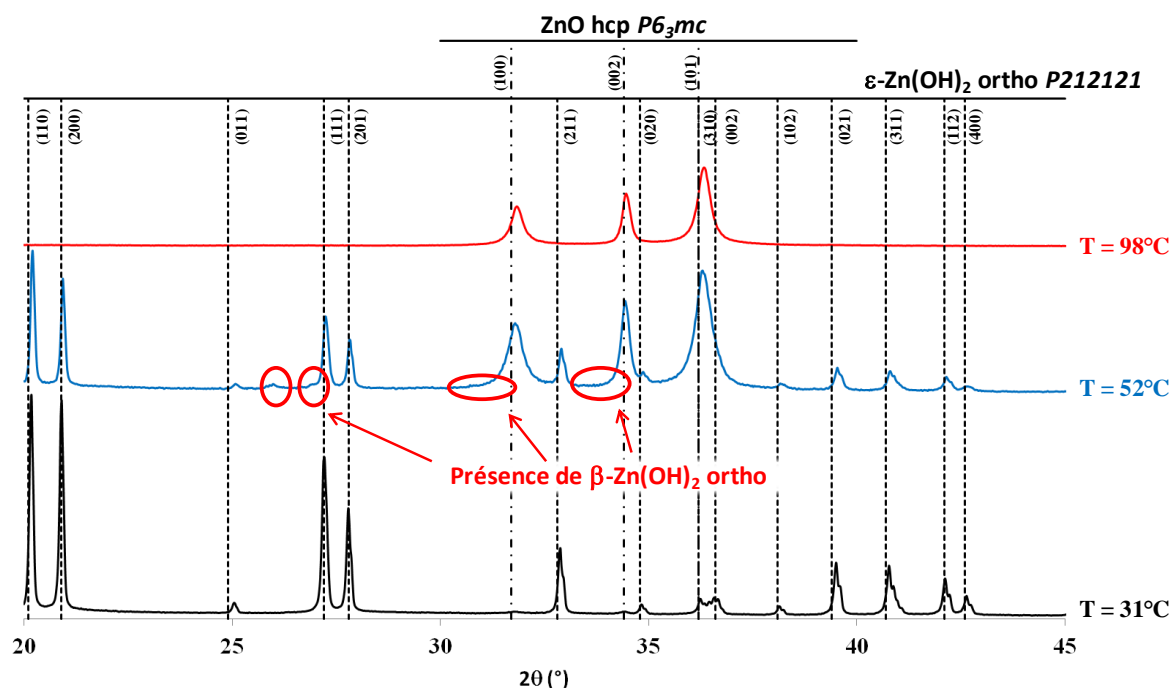
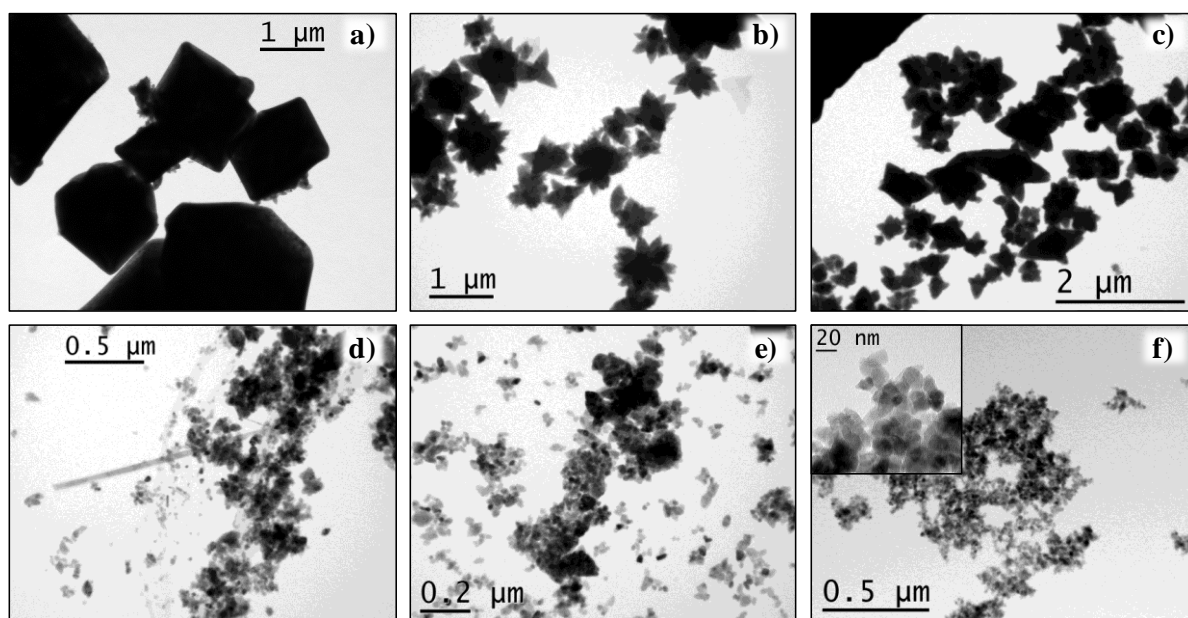


Figure 49: Evolution de la composition des poudres par DRX en fonction de la température à 300bar (ligne noire : Exp.4, ligne bleue : Exp.6 et ligne rouge : Exp.8)

D'autant plus que cette phase métastable ne semble pas avoir de morphologie propre comme le montre les clichés MET (Figure 50). La zincite et la wulffingite se présentent avec les morphologies classiques en étoiles et en polyèdres, respectivement, dans le cas de l'échantillon préparé à 52°C (Figure 50b). De même à 98°C, la morphologie en étoile de ZnO est largement majoritaire même si quelques ellipsoïdes peuvent être observées (Figure 50c). Une légère croissance des particules en étoile est notée lorsque la température augmente entre 52 et 98°C. On peut conclure que l'augmentation de la température dans la gamme 30-98°C sous une pression de 300bar favorise la croissance des particules de ZnO.

Par ailleurs, lorsque la température est supérieure ou égale à 210°C (Figure 50d-f), la diminution de la taille des particules est accompagnée d'une augmentation du nombre de cristaux. Plus la température est proche de la température critique de l'eau (374°C), plus les particules arborent une morphologie « quasi-sphérique » avec un facteur de forme D/H qui est proche de 0,84 (Tableau 8). La taille des nanoparticules diminue pour atteindre une valeur proche de 30nm à 294°C. L'intérêt de la synthèse de nanoparticules en conditions supercritiques est mis en évidence par les résultats obtenus lors de la préparation de l'échantillon Exp.14 à 396°C sous 299bar. La Figure 50f montre la formation de particules de taille homogène et inférieure à 25nm. L'analyse DRX indique des tailles de cristallites de 22nm avec un facteur de forme D/H égal à 1,00. De manière générale, la formation de particules de tailles nanométriques et de morphologie sphérique implique que l'étape de germination prédomine sur les phénomènes de croissance des nanoparticules. En conclusion, pour une pression de 300bar, l'augmentation de la température au-delà de 210°C, favorise la germination des nanoparticules de ZnO.



**Figure 50: Images MET en champ clair des échantillons préparés à 300bar et une température variable ;
a) Exp.4: 30°C, b) Exp.6: 52°C, c) Exp.8: 98°C, d) Exp.12: 210°C, e) Exp.13: 294°C, f) Exp.14: 396°C**

Ainsi, l'influence de la pression et de la température sur la formation des particules de ZnO en conditions hydrothermales a été mise en évidence : l'effet de la température le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, l'effet d'une élévation de pression à 30°C puis l'influence de la température à 300bar ont été montrés. En se basant sur l'équilibre thermodynamique qui existe entre la zincite et la wulffingite à 30°C et à 1bar, l'évolution de la proportion de chacune des phases est expliquée par le déplacement de cet équilibre avec l'augmentation de P et/ou de T. De plus, la formation d'une phase « quasiment pure » de

wulfingite ϵ -Zn(OH)₂ à 304bar et 30°C a été observée (99% ϵ -Zn(OH)₂ – 1% ZnO). A notre connaissance, aucune étude n'a porté sur l'évolution de la composition chimique et de la structure de l'oxyde de zinc en milieu hydrothermal en fonction de la pression.

A présent, le mécanisme de transformation en phase solide de la phase ϵ -Zn(OH)₂ en ZnO doit être étudié. Pour ce faire, l'étude par DRX *in situ* de la décomposition thermique de l'hydroxyde de zinc en oxyde en fonction de la température a été effectuée (Figure 51). Un échantillon préparé à 30°C composé de wulfingite (polyèdres) et de zincite (étoiles) a été analysé par cette technique pour des températures comprises entre 30 et 130°C sous flux d'hélium. L'influence de la température sur la proportion des deux phases est présentée en Figure 51. L'équipement utilisé est un dispositif D8 Advance de Bruker® équipé d'une chambre en température MRI. La montée en température entre 30 et 130°C a été effectuée par palier avec une rampe de montée en température de 5°C.min⁻¹. Les analyses ont été réalisées sur les paliers avec un temps d'acquisition de 1160s (gamme 17-44°, pas de 0,026° et 1s/pas).

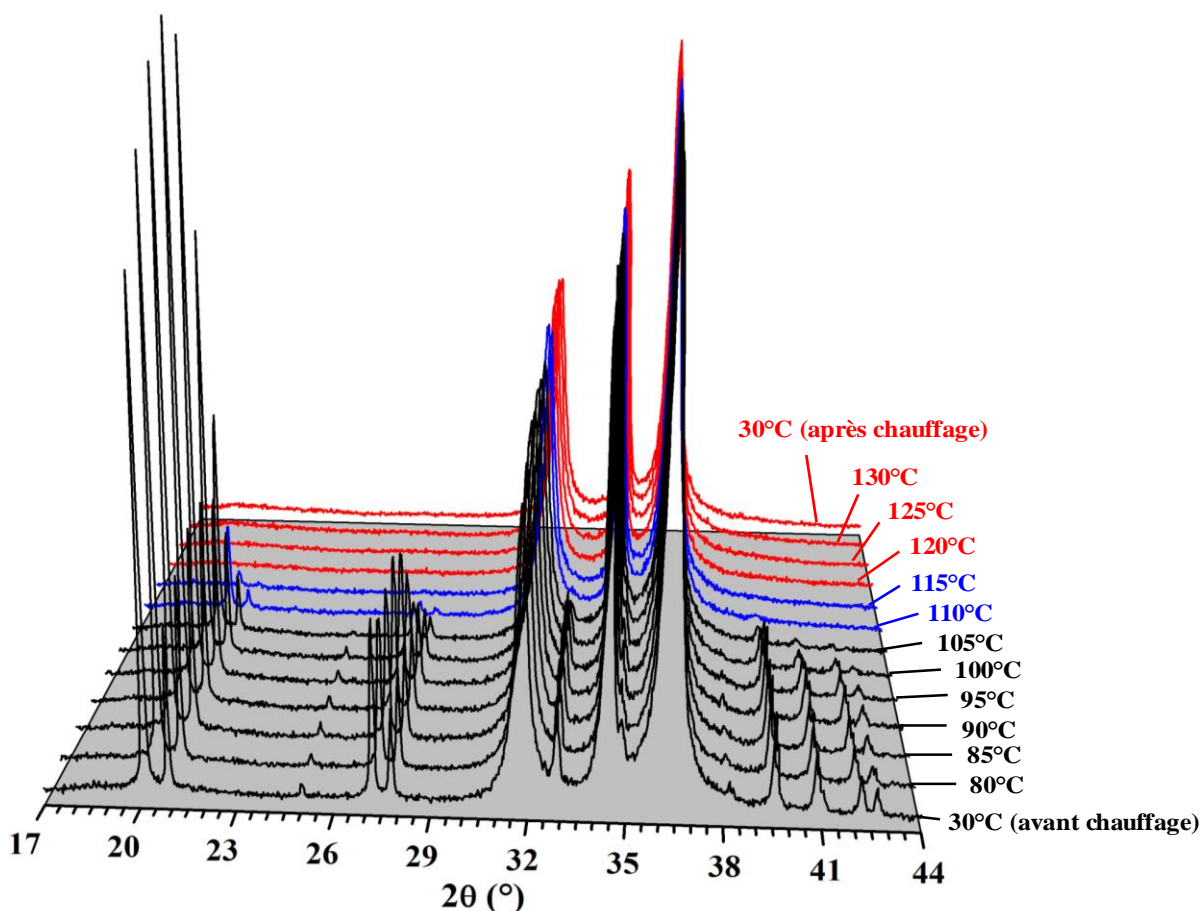


Figure 51: Diffractogrammes en température d'un échantillon composé d'hydroxyde de zinc et d'oxyde de zinc illustrant la transition de la structure wulfingite vers la structure wurtzite sous flux d'hélium (rampe de montée en température: 5°C.min⁻¹; palier en température avec pas de 0,026° et un temps de comptage de 1160s)

Comme le domaine angulaire exploré est très resserré, seuls 3 pics de diffraction associés à la phase zincite sont visibles (pics (100) à 31,8°, (002) à 34,5° et (101) à 36,3°). La proportion de chaque phase ne peut donc pas être déterminée par la méthode Rietveld. Cette méthode nécessite la prise en compte d'un nombre de pics de diffraction plus important que ceux observés dans la gamme étudiée afin d'obtenir un résultat statistiquement suffisant (méthode des moindres carrés) sans erreur importante. Ainsi, les diffractogrammes ont tous été normalisés à partir de l'intensité du pic (101) de la wurtzite puisqu'il est commun à toutes les analyses. Cela permet d'observer l'évolution des intensités des pics de la phase wulffingite avec la température et ainsi de déterminer la température à laquelle cette dernière disparaît. La Figure 51 montre la transformation de l'hydroxyde de zinc en oxyde dès 100°C avec la diminution de l'intensité des pics de la wulffingite, et la disparition des pics les moins intenses (011), (211), (020), (102), (021), (311), (112) et (400) à partir de 110°C. La disparition totale des pics caractéristiques de la wulffingite est observée à 120°C (pics caractéristiques de la wulffingite : 19-21°, 24,7°, 26,5-28°, 32,7°, 34,5°, 38,5° et 39-44°). Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique (ATG) menée sous flux d'hélium a révélé une perte de masse de l'ordre de 3,5% pour cet échantillon (Figure 52). La matière éliminée lors du chauffage est supposée être de l'eau, compte tenu de la composition de l'échantillon (ϵ -Zn(OH)₂ et ZnO). Deux pertes de masse successives entre 100°C et 140°C sont toutefois observées. La première, centrée autour de 111,5°C, est attribuée à la perte de groupements hydroxyles (-OH) en surface des particules de ZnO. La deuxième perte de masse observée à 126,8°C correspond à la dégradation de la phase ϵ -Zn(OH)₂ en ZnO et à la libération de molécules d'eau par déshydratation. La transformation de l'hydroxyde ϵ en ZnO observée à 127,2°C par Ghotbi *et al.* correspond bien à la valeur observée dans cette étude (Ghotbi, 2010). En comparant les résultats de DRX en température et ceux obtenus en ATG, un écart de température pour la transformation de l'hydroxyde en oxyde est constaté. En effet, alors que l'ATG suggère que cette transformation s'opère autour de 127°C, la DRX montre qu'au-delà de 120°C la zincite est la seule phase observée. Ce faible écart de température (< 10°C) est lié aux conditions expérimentales différentes pour les deux techniques de caractérisations (débit de gaz, mesures de la température de l'échantillon...). De plus, la DRX ne permet pas de distinguer une phase dont la proportion massique est inférieure à 1% dans un mélange de phases. Ainsi la température de transformation par DRX peut être légèrement sous-estimée. Dans ce cas, les résultats obtenus en ATG et en DRX sont en bon accord.

Contrairement à ce que l'analyse DRX a montré pour l'échantillon Exp.6, aucune trace de la phase β -Zn(OH)₂ n'a été observée lors de la décomposition thermique de la phase ε -Zn(OH)₂ en ZnO sous flux d'hélium. Cependant, l'absence de la phase β -Zn(OH)₂ lors de cette transformation thermique (en voie sèche) n'exclut pas l'hypothèse selon laquelle cette dernière est un intermédiaire réactionnel dans la transformation en milieu aqueux de la phase ε -Zn(OH)₂ en ZnO. Afin de valider ou d'infirmer la présence de la phase allotropique β dans le mécanisme de formation de ZnO, des tests de DRX aux faibles angles (2θ) devraient être réalisés. En effet, la disparition d'un pic intense de diffraction autour de 6° (2θ) devrait être observée lors de la transformation de la phase ε -Zn(OH)₂ en β -Zn(OH)₂.

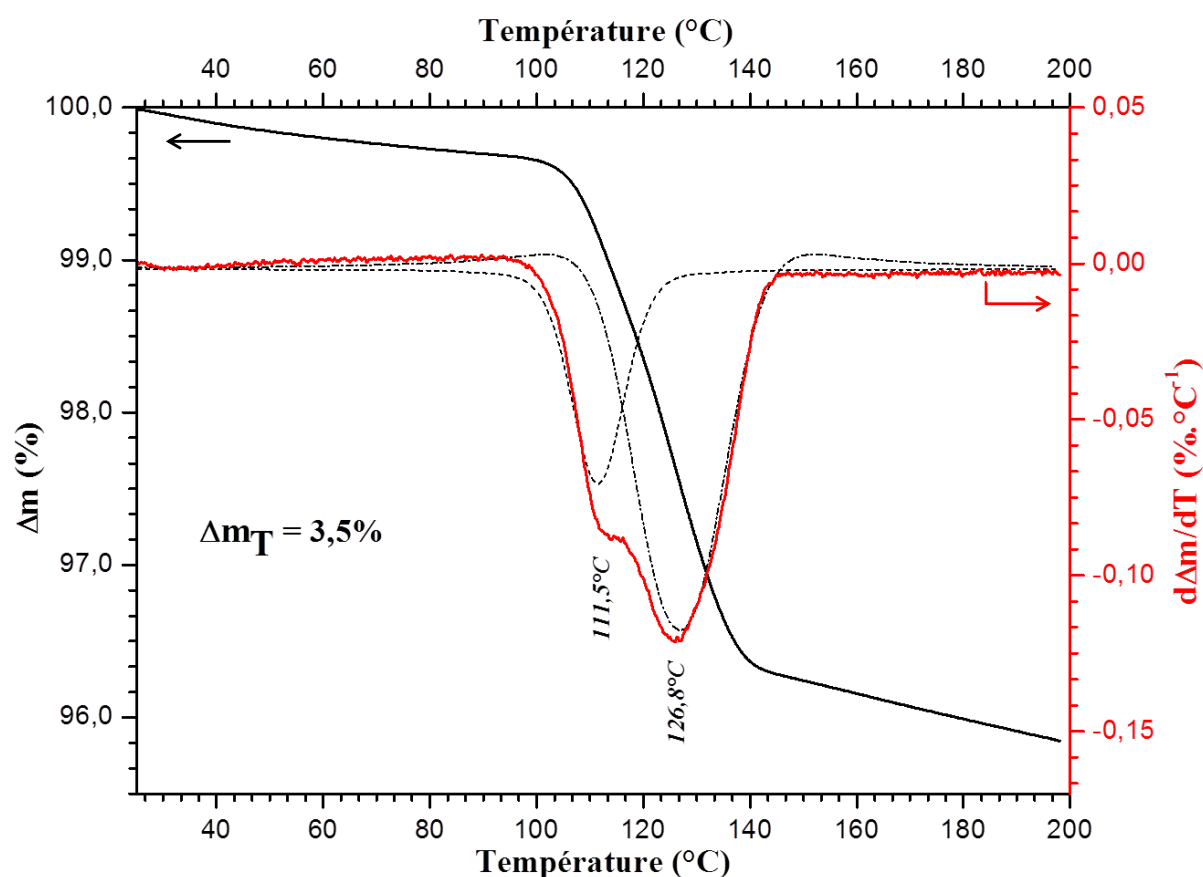


Figure 52: Analyse thermogravimétrique sous flux d'hélium pour un échantillon composé des phases ε -Zn(OH)₂ et ZnO ; détermination des températures par déconvolution (*Pseudo-Voigt*) pour les phénomènes de perte de masse

En conclusion, les résultats présentés dans ce paragraphe montrent l'importance de contrôler la température et la pression dans le système lors de la synthèse hydrothermale de ZnO. L'intérêt de travailler dans le domaine de l'eau supercritique pour la préparation de nanoparticules de tailles contrôlées a été démontré. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, toutes les expériences hormis celles concernant l'influence des débits de solution sont réalisées dans les conditions de pression et de température (en mi-réacteur) établies lors de l'expérience Exp.14, à savoir 300bar et 400°C.

II.3.2. Effet de la concentration des précurseurs

De nombreux auteurs ont montré que le pH est un facteur majeur qui détermine la nature, le nombre et la proportion d'espèces solubles de zinc à une température donnée (*Dirkse, 1954; Khodakovskiy, 1975; Plyasunov, 1988; Wesolowski, 1998; Bénézeth, 1999; Zhang, 2001; Bénézeth, 2002; Goux, 2005*). L'influence du pH sur la croissance des particules de ZnO et leur morphologie a également été reportée (*Li, 1999; Hochepped, 2003; Baruah, 2009b; Samaele, 2010*). Ainsi, il est essentiel de comprendre l'effet du pH sur la morphologie des particules pour maîtriser la synthèse de nanoparticules de ZnO à l'aide du dispositif en continu. De plus, la concentration en précurseur de zinc joue également un rôle prépondérant sur la morphologie et la taille des particules synthétisées (*Sue, 2004d; Wang, 2011a*). Dans le cadre de cette étude, et afin d'observer l'effet des concentrations des précurseurs sur la morphologie des nanoparticules de ZnO, la température ($T_{\text{mi-réacteur}} = 400^{\circ}\text{C}$), la pression (300bar) et les débits ($20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour chaque solution) sont maintenus constants. Les précurseurs utilisés sont $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et KOH.

L'effet des précurseurs est décomposé en 2 sous-parties : la première dans laquelle l'influence du pH est étudiée et la seconde qui concerne l'évolution de la concentration du précurseur métallique. Le ratio des concentrations initiales en précurseurs $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ est utilisé pour illustrer l'évolution du pH en solution puisque ce dernier ne peut être mesuré *in situ* à cause des conditions extrêmes (P et T). L'effet de la concentration du précurseur métallique est étudié à travers l'évolution de la morphologie des particules en fonction de la concentration initiale en nitrate de zinc $[\text{Zn(II)}]$ (pour un ratio des concentrations constant et égal au ratio optimal pour la formation de nanoparticules sphériques).

II.3.2.1. Effet de la concentration en KOH (effet du pH)

Ainsi, dans ce paragraphe, l'influence du ratio $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ va être étudiée dans 2 cas où la concentration en précurseur métallique $[\text{Zn(II)}]$ est fixée soit à $0,06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit à $0,02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le Tableau 9 résume les conditions de synthèse pour les 2 séries d'expériences ainsi que les facteurs de forme des cristallites déterminés par DRX. Les analyses DRX confirment la présence exclusive de particules de ZnO.

Il est ainsi possible d'observer des tendances sur les variations du facteur de forme avec l'augmentation du ratio $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ entre 0 et 8,01 pour les deux concentrations initiales en nitrate de zinc. La Figure 53 illustre ces évolutions. Les lignes pointillées matérialisent les

tendances pour l'évolution du facteur D/H. Tout d'abord, pour les expériences où la concentration initiale en zinc est de 0,06M, le facteur D/H augmente jusqu'à tendre vers 1,00 lorsque le ratio des concentrations augmente entre 1,20 et 3,79. Ce résultat montre une diminution de l'anisotropie des particules jusqu'à atteindre une morphologie sphérique. De plus, une diminution de la taille des cristallites est observée dans le Tableau 9 lorsque le ratio des concentrations augmente. Par conséquent, une limitation de la croissance des particules dans toutes les directions cristallographiques est observée lorsque le ratio des concentrations augmente entre 0 et 3,79. Au-delà de cette valeur, la Figure 53 montre une forte diminution du facteur de forme. Une légère croissance des particules selon la direction [0001] symbolisée par la hauteur du cylindre est également observée, expliquant la chute du ratio D/H.

En ce qui concerne les expériences 20 à 25 pour lesquelles la concentration initiale [Zn(II)] est égale à 0,02M, la Figure 53 montre que la forme des particules n'évolue pas fortement lorsque le ratio des concentrations augmente entre 1,00 et 7,77. Cependant, une forte diminution de la taille des particules pour un ratio compris entre 0 et 4,07 puis une stabilisation au-delà de 4,07 sont observées (Tableau 9). Cette fois, l'augmentation du ratio des concentrations limite la croissance des particules sans pour autant modifier l'anisotropie des cristaux.

N° exp.	Pression (bar)	T _{mi-réacteur} (°C)	[Zn(II)] (mol.L ⁻¹)	Ratio [KOH]/[Zn(II)]	D _{DRX} (nm)	H _{DRX} (nm)	D/H	Rdt (%)
15	304 ± 1	420 ± 15	0,06	0	126	113	1,11	5,6
16	301 ± 1	-		1,20	38	57	0,67	44,2
17	311 ± 4	424 ± 5		2,00	19	30	0,63	76,1
14 ^(*)	299 ± 2	396 ± 5		3,79	22	22	1,00	87,8
18	305 ± 3	422 ± 3		6,00	21	29	0,72	86,6
19	301 ± 4	423 ± 5		8,01	20	30	0,67	43,4
20	300 ± 2	406 ± 8	0,02	0	331	166	1,99	18,1
21	302 ± 3	410 ± 8		1,00	83	127	0,65	36,2
22	310 ± 13	408 ± 9		2,03	58	111	0,52	79,2
23	301 ± 1	406 ± 6		4,07	44	74	0,59	68,3
24	300 ± 1	406 ± 5		6,03	46	80	0,58	83,3
25	302 ± 1	406 ± 5		7,77	46	89	0,52	78,1

Tableau 9: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 15 à 25 où l'effet du ratio des concentrations [KOH]/[Zn(II)] est étudié ; la température n'a pu être mesurée pour l'expérience 16 ; Rdt. correspond au rendement de synthèse ; (*) expérience présentée dans l'effet de T et P (Tableau 7)

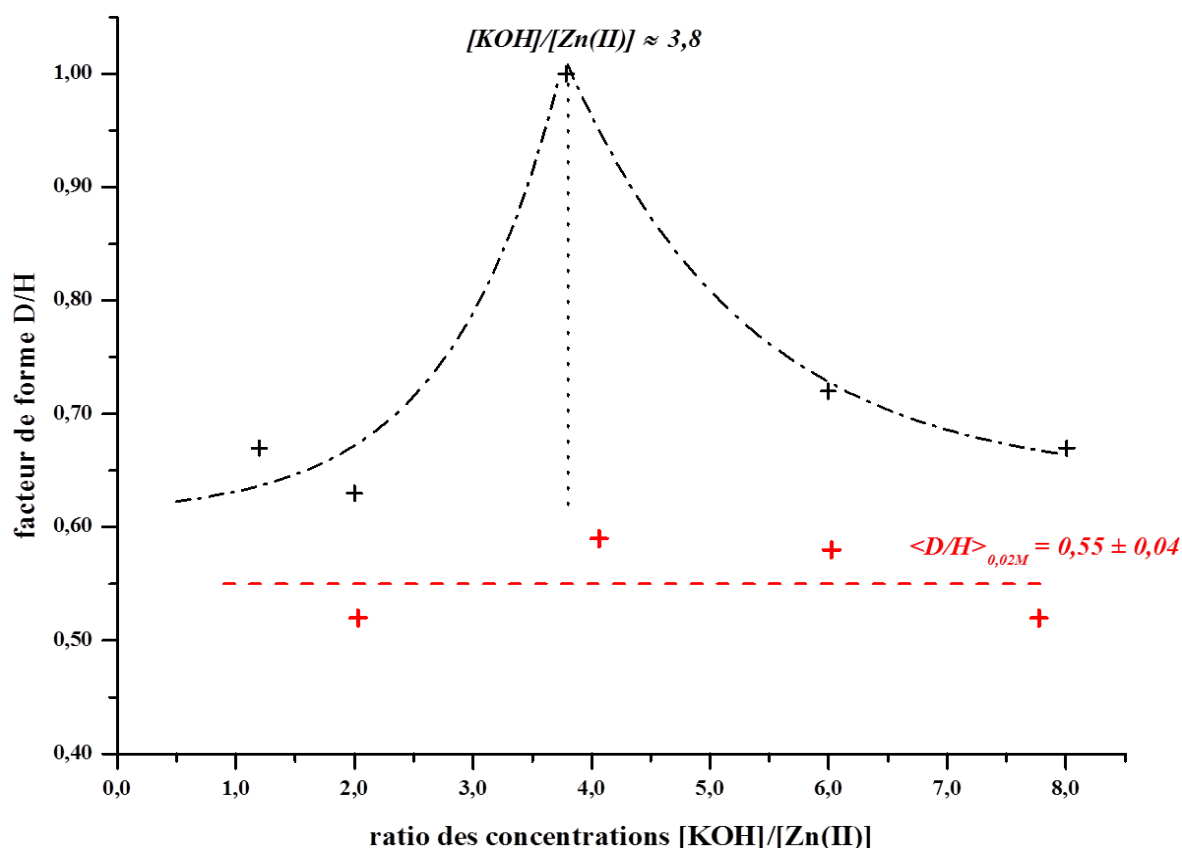


Figure 53: Evolution du facteur de forme D/H en fonction du ratio des concentrations $[KOH]/[Zn(II)]$; les lignes en pointillés donnent une tendance pour l'évolution du facteur de forme (ligne noire : $[Zn(II)] = 0.06M$, ligne rouge : $[Zn(II)] = 0.02M$)

Les résultats pour les expériences 15 à 19 correspondant à une concentration initiale en nitrate de zinc de 0,06M sont corrélés par les clichés MET présentés à la Figure 54 afin de valider les évolutions de la taille et de la forme des nanoparticules déterminées par DRX. Tout d'abord, dans le cas où le ratio des concentrations est nul, la Figure 54a révèle la formation de particules avec des tailles et des morphologies diverses. La morphologie en aiguilles avec des tailles variant entre 1 et 10 μm est toutefois prépondérante. Cette situation pour laquelle plusieurs morphologies et tailles de grains sont présentes explique la valeur du facteur de taille D/H de 1,11 déterminé par DRX (Tableau 9). Cette valeur n'est donc pas considérée dans ce cas puisque les résultats de cette analyse sont pertinents uniquement pour des cristallites de taille inférieure à 250nm. La Figure 54b montre également la formation des particules en formes d'aiguilles, avec des longueurs variant de la centaine de nanomètres jusqu'à quelques microns, pour un ratio des concentrations égal à 1,20. Une augmentation de l'incertitude sur la valeur du ratio D/H pour cet échantillon est principalement due à cette forte variation de la longueur des aiguilles. Cette valeur est tout de même prise en compte dans cette étude puisqu'elle donne une information sur les plus petites aiguilles. Pour un ratio égal à 2,00, la formation d'ellipses de longueur moyenne égale à 50nm est observée comme le

montre la Figure 54c. Ces résultats mettent en évidence qu'une augmentation de la concentration en KOH limite la croissance des particules de ZnO. Cette hypothèse est vérifiée en augmentant la proportion de KOH dans le système (Figure 54d-f) jusqu'à un ratio égal à 8,01. Les résultats des analyses MET sont en accord avec les résultats de DRX puisque des tailles de grains comprises entre 20 et 30nm sont observées pour les échantillons Exp.14, Exp.18 et Exp.19. De plus, dans le cas où le ratio est égal à 3,79, des particules de formes sphériques sont obtenues puisque le facteur de forme D/H est de 1,00. Le diamètre, pour ces particules, est estimé autour de 20nm d'après les observations MET alors que par DRX, une valeur de 22nm est obtenue. La taille des domaines cohérents de diffraction correspond à la taille des grains observés au microscope, les grains sont ainsi monocristallins. Par conséquent, une augmentation du ratio des concentrations entre 0 et 3,79 favorise la germination au détriment de la croissance.

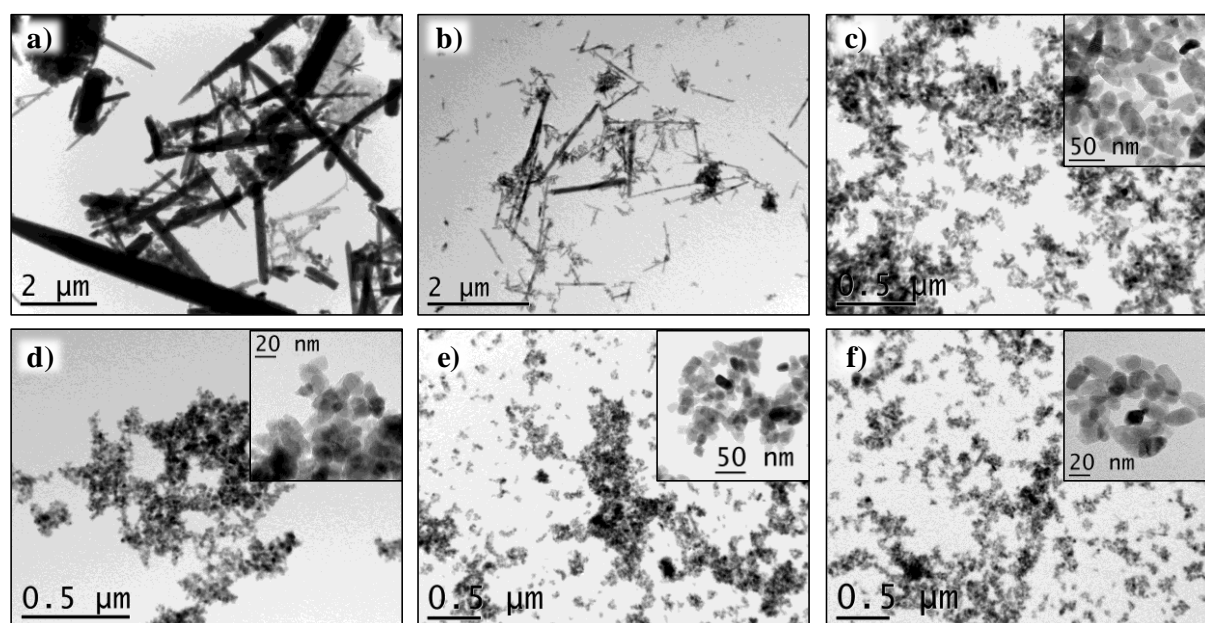


Figure 54: Clichés MET des échantillons préparés avec $[Zn(II)]=0,06M$ en fonction du ratio des concentrations $[KOH]/[Zn(II)]$; a) Exp.15 (ratio=0), b) Exp.16 (ratio=1,20), c) Exp.17 (ratio=2,00), d) Exp.14 (ratio=3,79), e) Exp.18 (ratio=6,00) et f) Exp.19 (ratio=8,01)

Au-delà de cette valeur de 3,79, une très légère croissance des particules selon la direction cristallographique $[0001]$, et donc selon H est observée (Tableau 9). Cette faible augmentation de la taille des particules est associée à une chute du facteur de forme D/H lorsque le ratio des concentrations augmente entre 3,79 et 8,01. En résumé, une diminution de la taille des particules est observée lorsque le ratio des concentrations augmente entre 0 et 3,79 puis une très faible croissance est constatée au-delà de 3,79. Une explication quand à l'évolution de la taille des particules en fonction de la concentration en base a déjà été donnée dans le cas de la synthèse de ZnO en présence de KOH, LiOH ou de NaOH en milieu isopropanol à

température ambiante (Viswanatha, 2007a; Santra, 2010). La formation d'une « couche de passivation » constituée d'ions K^+ (Na^+ ou Li^+) provenant de la dissociation de la base en solution autour des particules de ZnO chargées négativement explique la diminution en taille des particules lorsque la concentration en base augmente jusqu'à atteindre une valeur limite à partir de laquelle la croissance des particules est fortement limitée. La Figure 55 illustre ce phénomène.

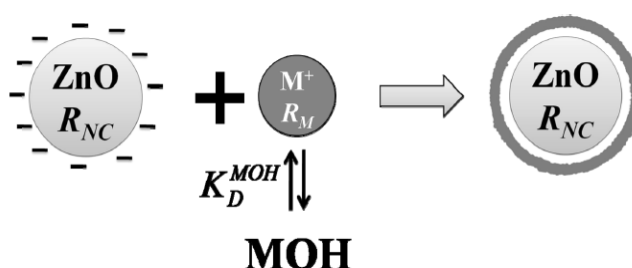


Figure 55: Représentation schématique de l'effet d'écrantage des charges en surface des cristaux de ZnO lorsque la concentration en base MOH devient importante (Santra, 2010)

Pour rappel, les résultats présentés précédemment correspondent aux expériences qui ont été menées avec une concentration initiale en nitrate de zinc $[Zn(II)]$ égale à 0,06M et en fonction du ratio des concentrations. A présent, concernant les expériences réalisées avec une concentration initiale en nitrate de zinc égale à 0,02M, la corrélation entre l'évolution du facteur de forme D/H et les images MET correspondantes (Figure 56) sont présentées.

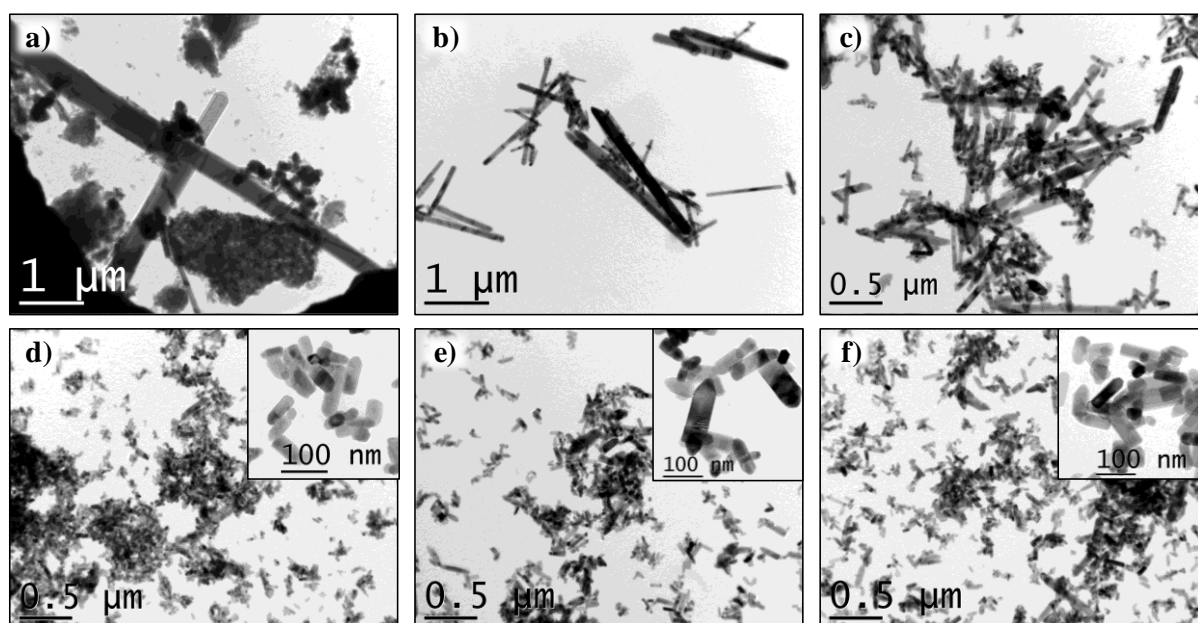


Figure 56: Clichés MET des échantillons préparés avec $[Zn(II)]=0,02M$ en fonction du ratio des concentrations $[KOH]/[Zn(II)]$; a) Exp.20 (ratio=0), b) Exp.21 (ratio=1,00), c) Exp.22 (ratio=2,03), d) Exp.23 (ratio=4,07), e) Exp.24 (ratio=6,03) et f) Exp.25 (ratio=7,77)

Comme dans le cas de l'expérience 15 menée avec une concentration $[Zn(II)]$ de 0,06M (Figure 54a), l'expérience 20 réalisée pour une concentration de 0,02M (Figure 56a) révèle la formation de particules avec des morphologies et des tailles variées. Le facteur de forme qui

est égal à 2,00 (Tableau 9) n'est ainsi pas pertinent (taille > 250nm). La valeur du facteur de forme pour le ratio des concentrations égal à 1,00 (Exp.21) n'a également pas été considérée dans la Figure 53 puisque des aiguilles de plusieurs microns de longueur sont observées au MET (Figure 56b). La Figure 56c montre la formation d'aiguilles de longueur variant entre 0,2 et 2µm pour l'expérience 22. Cette valeur du facteur de forme D/H est conservée mais est entâchée d'une forte incertitude. Ensuite, le ratio a été augmenté à 4,07, 6,03 et 7,77 et, dans chacun de ces cas, des bâtonnets de longueur comprise entre 100-150nm et de largeur 50nm sont observés. L'évolution linéaire du facteur de forme autour d'une valeur moyenne $\langle D/H \rangle_{0,02M}$ égale $0,55 \pm 0,04$ pour des ratios de concentrations compris entre 1,00 et 7,77 est en accord avec les observations de microscopie précédentes. Une augmentation de la quantité d'ions K^+ en solution limite la croissance des particules de ZnO.

En se basant sur les travaux de la littérature concernant les mécanismes de croissance en conditions hydrothermales de ZnO, il est possible d'expliquer précisément les résultats observés dans cette étude. Tout d'abord, plusieurs auteurs ont établi des diagrammes de prédominance des espèces du zinc en solution pour des températures allant de 25°C à 350°C (Figure 57) (*Khodakovskiy, 1975; Plyasunov, 1988; Ziemniak, 1992; Bénézech, 1999; Zhang, 2001; Bénézech, 2002; Goux, 2005*). A 25°C, lorsque le pH de la solution est inférieur à 12,5, les espèces solubles majoritaires sont successivement Zn^{2+} (gamme de pH : 6-9), $Zn(OH)_2^0$ (gamme de pH : 9-10,5) et $Zn(OH)_3^-$ (gamme de pH : 10,5-12,5). Au-delà d'un pH de 12,5, le zinc en solution se trouve sous la forme $Zn(OH)_4^{2-}$.

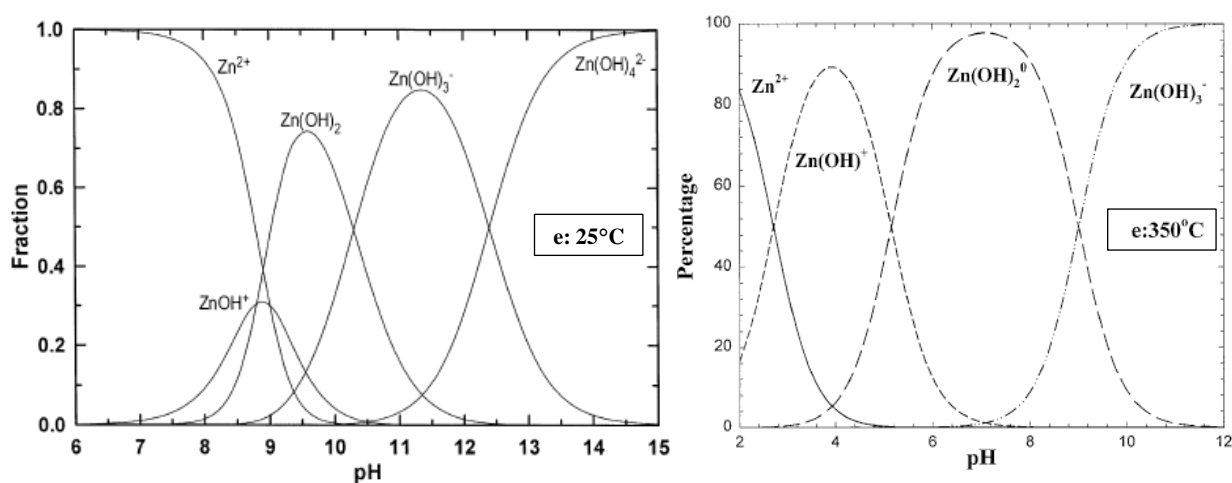
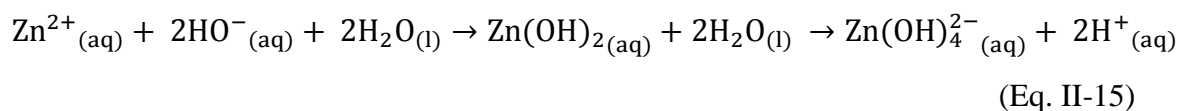


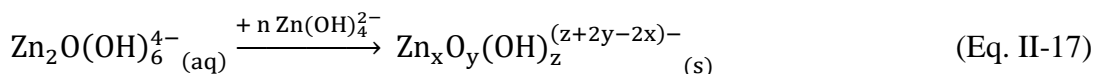
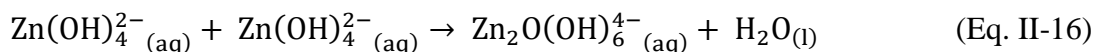
Figure 57: Diagrammes de prédominance des espèces solubles du zinc en solution dans l'eau en fonction du pH à 25°C (à gauche, (*Zhang, 2001*)) et à 350°C (à droite, (*Bénézech, 2002*))

A 350°C, tous les auteurs ne sont pas d'accord sur l'espèce majoritaire pour les fortes valeurs de pH. $Zn(OH)_4^{2-}$ est souvent l'espèce citée (*Khodakovskiy, 1975; Ziemniak, 1992*).

Cependant, il arrive que certains auteurs utilisent Zn(OH)_3^- comme espèce majoritaire (Bénézech, 1999; Bénézech, 2002). Zn(OH)_2^0 et Zn^{2+} sont respectivement les espèces majoritaires pour un pH neutre et acide ($\text{pH} < 3$). Il faut noter que la zone de prédominance de Zn^{2+} diminue vers les valeurs de pH acide lorsque la température augmente comme le montre la Figure 57. Ainsi, à 350°C et pour un pH supérieur à 5, la concentration de l'espèce Zn^{2+} en solution est très faible. Le zinc en solution se complexe donc avec des ligands HO^- .

Par ailleurs, la morphologie des particules est principalement déterminée par la structure des nucléi qui les a vus naître. Elle est très sensible à son environnement au moment de la germination et de la croissance comme par exemple les conditions de température ou de pH. Li *et al.* ont révélé que la morphologie d'un cristal est directement reliée aux vitesses de croissance selon ses différentes faces (Li, 1999). Dans le cas d'un monocristal de ZnO, ils ont établi que la vitesse de croissance la plus élevée correspond à la face (0001) puis la face $\{01\bar{1}0\}$ et, enfin la face $\{000\bar{1}\}$ de par leurs fortes énergies de surfaces (Schröer, 1994; Wander, 2000b; Wander, 2000a; Demianets, 2001; Wander, 2001; Dem'yanets, 2002; He, 2013). En se basant sur les travaux de Laudise (Laudise, 1960; Laudise, 1964), Li *et al.* ont établi la morphologie idéale d'un cristal de ZnO préparé par synthèse hydrothermale (Figure 58). Pour ce faire, ils ont étudié la croissance de ce cristal d'un point de vue cinétique en postulant que les mécanismes de croissance sont résumés par la formation « d'unités de croissance » et leur intégration dans la structure à l'interface du cristal. Ils ont ensuite défini quelle était la composition chimique de l'unité de croissance et son processus de formation en se basant sur différents travaux d'analyse de la composition de la solution sursaturée près de la surface de l'oxyde (Spectroscopies Raman et Infrarouge ainsi que DRX aux bas angles). Ils ont ainsi déduit que l'unité de croissance était l'espèce soluble Zn(OH)_4^{2-} de forme tétraédrique, puisqu'elle est le complexe hydroxyde qui présente le même nombre de coordination du zinc que dans le cristal, à savoir 4. Ils ont décrit la réaction de formation de cette espèce (Eq. II-15) et ont postulé la formation du cluster $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z^{(z+2y-2x)-}$ par déshydratation des « unités de croissance » (Eq. II-16). Cette étape est gouvernée par la diffusion des Zn(OH)_4^{2-} dans la solution sursaturée. Ensuite, il y a précipitation des cristaux de ZnO dès que le cluster atteint sa taille critique (Eq. II-17).





Ainsi, les tétraèdres à l'intérieur du cristal sont liés par partage d'un anion O^{2-} . De plus, il a été montré par spectroscopies Infrarouge et Raman que les anions terminaux situés à l'interface du cristal se présentent sous forme d'hydroxydes HO^- (que ce soit une face, une arête ou un coin du tétraèdre) (Kouta, 1991; Zhong, 1996; Zhong, 1998).

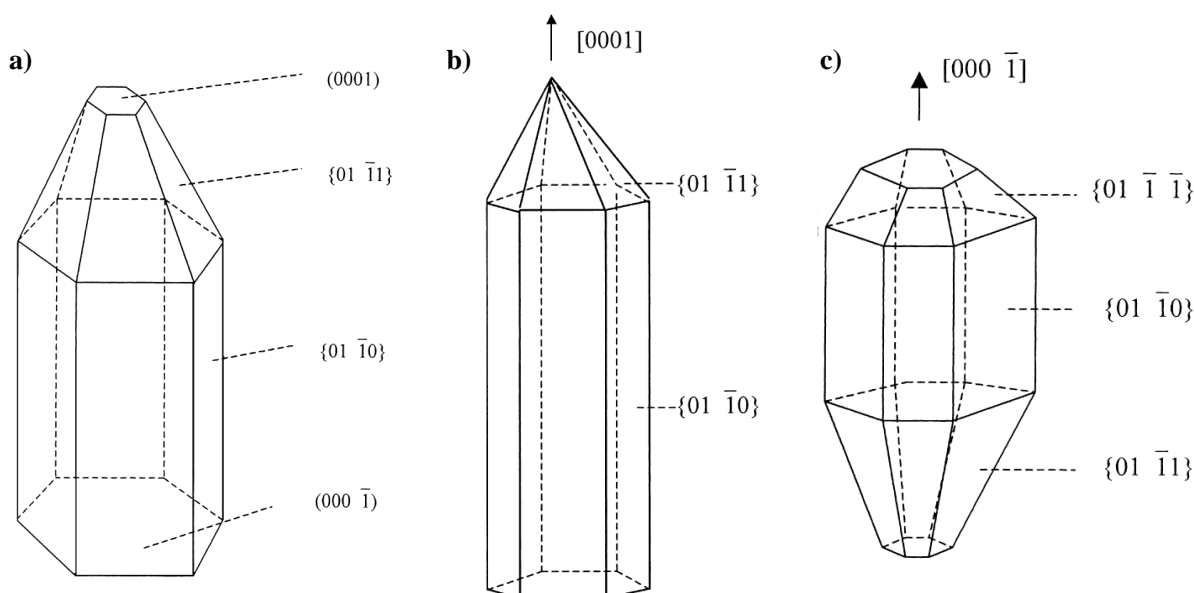
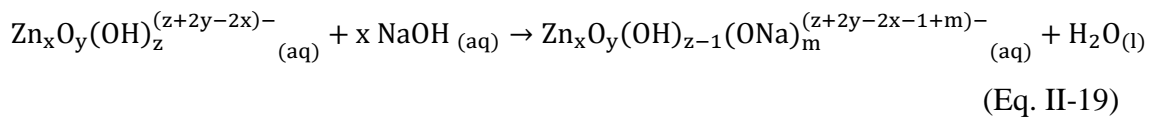
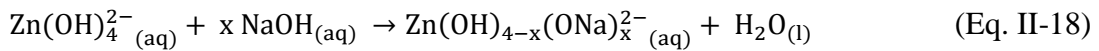


Figure 58: Morphologie des cristaux de ZnO préparés par voie hydrothermale dans différentes conditions; a) cristal idéal de ZnO préparé par voie hydrothermale, b) croissance de ZnO par voie hydrothermale à 350°C à partir de Zn(OH)_2 en milieu neutre, c) croissance de ZnO par voie hydrothermale à 350°C à partir de Zn(OH)_2 en milieu basique (NaOH 4M) ; illustrations tirées de (Li, 1999)

Par comparaison au nombre d'ions contenus à l'intérieur du cristal, le nombre de HO^- terminaux à l'interface est très faible. Ce qui signifie que le cluster $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z^{(z+2y-2x)-}$ qui précipite est souvent assimilé à ZnO . De plus, à l'interface du cristal selon la direction $[0001]$, tous les tétraèdres sont orientés avec un coin en avant et, donc un HO^- (Li, 1999). Mais cette orientation des tétraèdres n'est pas la même dans toutes les directions du cristal. Par exemple, selon la direction $[000\bar{1}]$, les tétraèdres présentent une de leurs faces. Egalement, selon la direction $[01\bar{1}\bar{1}]$, la moitié des tétraèdres présente des coins et l'autre moitié des arêtes. Cette orientation des tétraèdres explique les différences de vitesse de croissance selon les différentes directions du cristal. En effet, dans le cristal de ZnO , les anions O^{2-} ont un nombre de coordination égal à 4, ce qui veut dire que l'anion terminal au coin du tétraèdre peut encore se lier avec 3 autres tétraèdres, 2 tétraèdres pour l'anion qui se trouve à l'extrémité d'une arête et 1 tétraèdre pour l'anion dans une face. Ainsi, la vitesse de croissance à l'interface du cristal

qui présente des coins de tétraèdres, comme c'est le cas dans la direction [0001], est la vitesse la plus élevée. Par opposition, la vitesse de croissance à l'interface du cristal présentant des faces de tétraèdres (*e.g.* la direction [000 $\bar{1}$]) est la plus faible. On comprend mieux pourquoi le cristal idéal de ZnO à l'allure présentée en Figure 58a. De plus, pour 2 interfaces présentant les mêmes éléments (coin, arête ou face) du tétraèdre, c'est le nombre d'éléments par interface qui détermine laquelle des 2 directions à une vitesse de croissance plus grande. Plus le nombre d'éléments par unité de surface est grand, plus la vitesse de croissance selon cette direction est élevée.

Par la suite, Li *et al.* se sont intéressés à l'effet des conditions de synthèse de ZnO et, plus précisément, à l'influence du pH sur la morphologie des cristaux. Les morphologies des cristaux préparés en milieux neutre et basique (NaOH 4M) sont présentées en Figure 58b-c. Dans le processus de cristallisation, la croissance se fait par incorporation des unités $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ par réaction de déshydratation avec la surface du cristal. La vitesse de croissance des faces est donc dépendante de la quantité de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ sur chaque face. Dans le cas où la solution ne contient pas uniquement de l'eau, une partie des ligands HO^- en surface des clusters $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z^{(z+2y-2x)-}$ est écrantée par les ions en solution. Par exemple, pour la synthèse en présence de NaOH, il y a formation d'un nouveau complexe qui présente moins de ligands HO^- : $\text{Zn}(\text{OH})_{4-x}(\text{ONa})_x^{2-}$ (Eq. II-18). Ainsi, par réaction de déshydratation avec les « unités de croissance », le cluster va désormais présenter des ligands NaO^- en surface tel que décrit dans l'équation Eq. II-19.



Il y a donc intégration de ces nouvelles unités dans la structure avant le début de la croissance. Ainsi, une réaction de remplacement des terminaisons NaO^- par des HO^- est nécessaire. Cette réaction étant endothermique, elle a tendance à limiter la croissance des cristaux. Un effet d'écrantage des ions HO^- à la surface du cristal est donc observé et il diffère selon les faces. L'activation des ligands HO^- en surface du cristal est différente suivant le type de face et plus l'énergie d'activation est grande, plus l'écrantage est important. Ceci explique pourquoi les faces (0001) et {01 $\bar{1}$ $\bar{1}$ } voient leur vitesse de croissance chuter.

Selon ce modèle, il est donc possible d'observer lors de la croissance hydrothermale, des cristaux de taille beaucoup plus faible lorsque le pH augmente. Des résultats montrant que cette théorie est applicable à d'autres conditions ont été publiés (Xiao, 2009; Golic, 2012). En effet, elle est également applicable à la synthèse hydrothermale étendue au domaine supercritique puisque nos expériences ont montré une tendance à la réduction et à l'homogénéisation en taille des particules lorsque le pH de la solution augmente par ajout d'une solution plus ou moins concentrée de KOH. On peut donc imaginer que des processus semblables interviennent lors de la germination et de la croissance des cristaux de ZnO, hormis que les ligands en surface du cluster doivent être de la forme $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_{z-1}(\text{OK})_m^{(z+2y-2x-1+m)-}$.

L'étude expérimentale de l'influence du pH sur les mécanismes de germination et de croissance a ainsi été présentée. A présent, la simulation numérique est utilisée pour corréler ces résultats.

Pour rappel, l'intégration dans le modèle des équations de bilan de population avec la méthode de discrétisation permet de proposer une distribution granulométrique organisée en classes de tailles (paragraphe I.3.2.5.3., page 63). Au cours de la simulation, la distribution granulométrique est recalculée en conservant les classes implémentées. Le logiciel de simulation donne ainsi accès à des profils de taille le long du réacteur comme ceux présentés en Figure 59. Cependant, les tailles sont calculées à partir des vitesses de germination et de croissance qui sont intégrées dans le modèle par l'utilisateur. Ainsi, les phénomènes d'agrégation et de brisure (*breakage*) ne sont pas pris en compte dans cette étude. Seule la croissance des particules est responsable de l'évolution des tailles. La Figure 59 montre des profils illustrant l'évolution de la taille des particules le long du réacteur, de la zone de mélange jusqu'à la sortie. La Figure 59a et la Figure 59b sont les profils obtenus respectivement dans le cas des expériences 16 et 14. Aucune influence du ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ sur la taille des particules n'est observée. Des distributions de taille de $36\text{nm} \pm 1\text{nm}$ et $37\text{nm} \pm 1\text{nm}$ sont obtenues pour les expériences 16 et 14 respectivement. Ainsi, l'utilisation de ce profil pour prévoir la taille des particules n'est pas envisageable dans l'état actuel du modèle puisque les résultats obtenus par simulation ne sont représentatifs des poudres analysées au MET et par DRX. Les phénomènes d'agrégation doivent être pris en compte afin d'améliorer les prédictions du modèle.

Cependant, un autre profil permet d'extraire des informations qualitatives, il s'agit du profil de vitesse de réaction turbulente. Cette grandeur n'a pas de sens « physique » à proprement parlé mais elle est reliée aux vitesses des réactions chimiques établies dans le modèle. En effet, ce type de code n'est pas prévu à l'origine pour modéliser des réactions chimiques mais pour modéliser le comportement des fluides (écoulement et mélange) dans des conditions spécifiques (température, pression...). C'est pour cette raison que de nombreuses hypothèses sont nécessaires à l'établissement du modèle : (i) la prise en compte d'espèces non-ioniques (par exemple KNO_3 au lieu de K^+ et NO_3^-), (ii) l'intégration de données cinétiques (vitesses de croissance et de germination) dont les valeurs ne sont pas connues (des lois empiriques basées sur des travaux menés au sein du laboratoire sont données pour ces valeurs (Ariane, 2008) : paragraphe II.2.2.2., page 85).

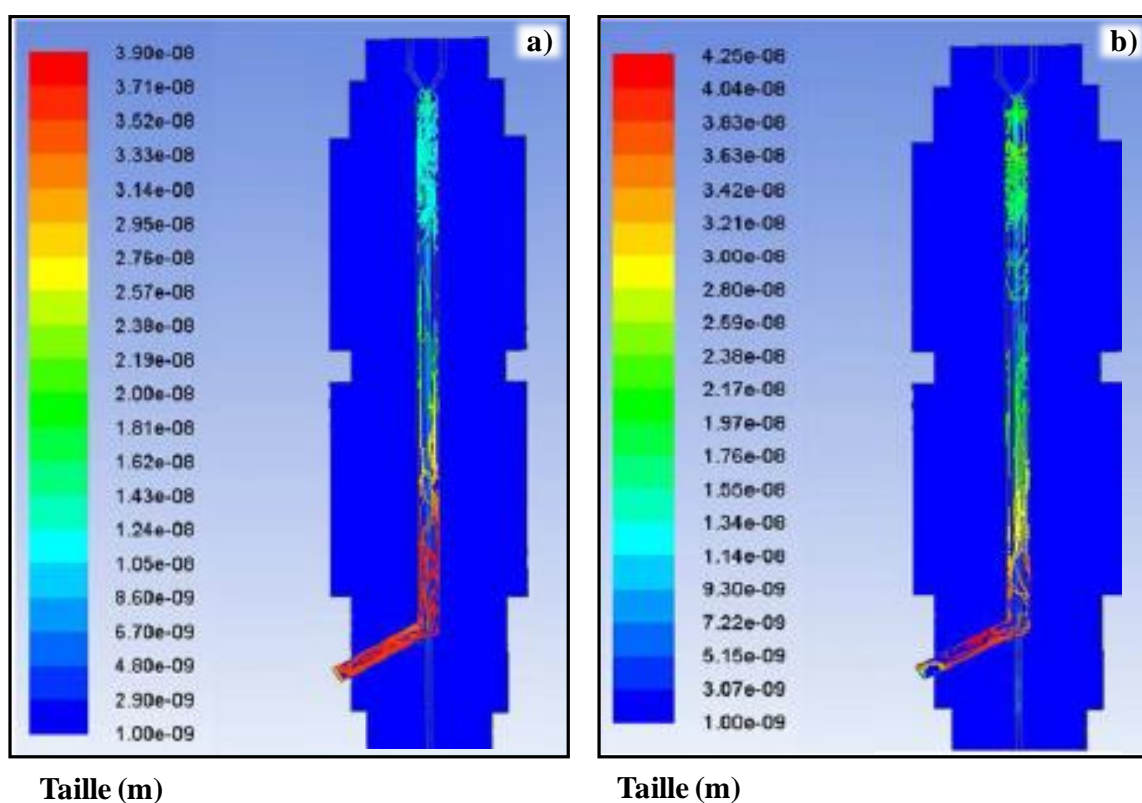


Figure 59: Prédiction de taille des particules par simulation numérique CFD ; a) conditions Exp.16 (ratio=1,20), b) conditions Exp.14 (ratio=3,79)

Ainsi, la Figure 60 montre les profils de vitesse de réaction turbulente pour les expériences 14 et 16. Des différences entre ces deux profils sont observées comme la valeur maximale atteinte ou encore la localisation de la réaction au sein du réacteur. La corrélation entre les observations MET et les profils de vitesse de réaction turbulente pour les différentes expériences menées au cours de cette étude montre qu'une tendance se dégage. En effet, une valeur maximale de la vitesse de réaction turbulente supérieure à $0,8 \text{ kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ indique la

formation de nanoparticules quasi-sphériques alors qu'une valeur proche de $0,4 \text{ kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ indique la formation de bâtonnets (Leybros, 2012).

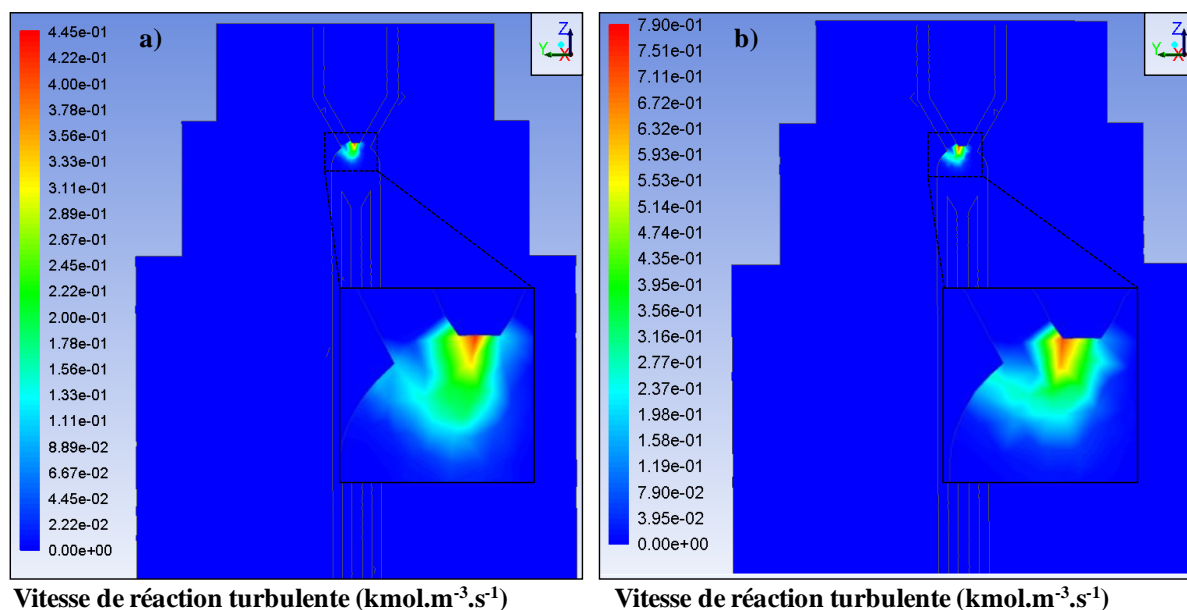


Figure 60: Profils de vitesse de réaction turbulente calculés à l'aide du logiciel Ansys Fluent 13.0 illustrant l'évolution des morphologies en fonction du ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$, a) ratio = 1,20 et b) ratio = 3,79

II.3.2.2. Effet de la concentration en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

L'influence de la concentration en nitrate de zinc $[\text{Zn(II)}]$ sur la morphologie et la taille des particules est abordée dans le cas où le ratio des concentrations est maintenu constant à 4 puisque ces conditions ont été définies comme favorisant la formation de nanoparticules avec une taille petite et une distribution resserrée (Exp.14). Le Tableau 10 résume les conditions de synthèse pour cette série d'expériences ainsi que les résultats obtenus sur le facteur de forme des cristallites déterminés par DRX. Les analyses DRX ont révélés la formation exclusive de particules de ZnO . Les résultats des expériences 14 et 24 présentées précédemment sont utilisés dans ce paragraphe car ils permettent également d'élucider l'influence de la concentration du précurseur métallique.

Il est ainsi possible d'observer l'évolution des paramètres D et H déterminés par DRX ainsi que celle du facteur de forme D/H lors de l'augmentation de la concentration initiale en nitrate de zinc entre $10,0$ et $480,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. La Figure 61 montre l'évolution du facteur de forme D/H en fonction de la concentration en précurseur métallique. L'axe de la concentration en zinc dans le graphique est exprimé en échelle logarithmique afin de mieux visualiser l'amplitude de la variation du facteur de forme.

N° exp.	Pression (bar)	T _{mi-réacteur} (°C)	[Zn(II)] (mM)	[KOH] (mM)	Ratio	D _{DRX} (nm)	H _{DRX} (nm)	D/H	Rdt (%)
26	301 ± 2	426 ± 4	10,0	39,6	3,95	32	58	0,55	65,8
23 ^(*)	301 ± 1	406 ± 6	20,0	81,4	4,07	44	74	0,59	68,3
27	301 ± 1	406 ± 6	25,1	100,7	4,01	37	54	0,68	90,4
28	305 ± 1	412 ± 6	30,0	119,8	3,99	17	28	0,61	29,2 ^(**)
14 ^(*)	299 ± 2	396 ± 5	63,4	240,0	3,79	22	22	1,00	87,8
29	306 ± 3	413 ± 6	119,9	479,8	4,00	31	39	0,79	90,4
30	310 ± 3	416 ± 8	240,0	959,9	4,00	28	49	0,57	88,1
31	314 ± 7	416 ± 7	480,0	1919,8	4,00	39	65	0,60	80,3

Tableau 10: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 26 à 31 où l'effet de la concentration [Zn(II)] est observé ; le ratio des concentrations est maintenu fixe à 4 ; (*) expériences reprises du Tableau 7 et du Tableau 9 ; (**) le rendement de synthèse est faible car la suspension de particules était très stable

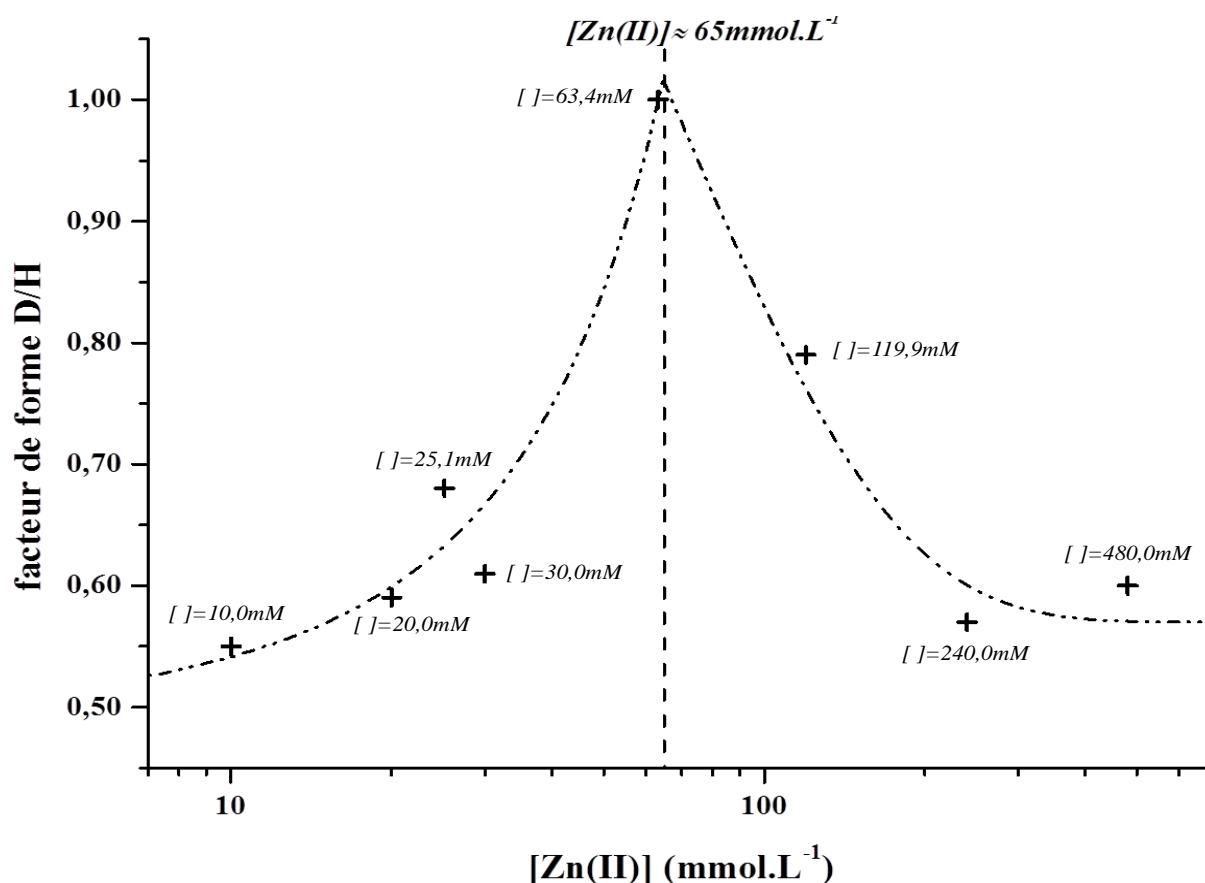


Figure 61: Evolution du facteur de forme D/H en fonction de la concentration en précurseur de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ fixe et égal à 4) ; l'axe de la concentration $[\text{Zn(II)}]$ est tracé en échelle logarithmique et les lignes pointillées illustrent la tendance de l'évolution du D/H

La Figure 61 montre une augmentation du facteur de forme lorsque la concentration en Zn(II) augmente entre 10 et $63,4 \text{ mmol.L}^{-1}$. Une diminution de l'anisotropie des cristaux de ZnO est ainsi observée jusqu'à atteindre une morphologie sphérique ($\text{D/H} = 1$). Une diminution de la taille des particules est également observée dans cette gamme de

concentration (Tableau 10) lorsque $[\text{Zn(II)}]$ augmente. Par conséquent, une limitation de la croissance des particules dans toutes les directions cristallographiques est observée lorsque la concentration augmente entre 10 et $63,4\text{mmol.L}^{-1}$. Au-delà de cette valeur, la Figure 61 montre une forte diminution du facteur de forme de 1 à 0,57 ainsi qu'une augmentation de la taille des particules. Ainsi, une reprise de la croissance des cristaux est observée lorsque la concentration en Zn(II) augmente au-delà de $63,4\text{mmol.L}^{-1}$. Afin de confirmer les résultats obtenus par DRX, des analyses au MET ont été menées (Figure 62).

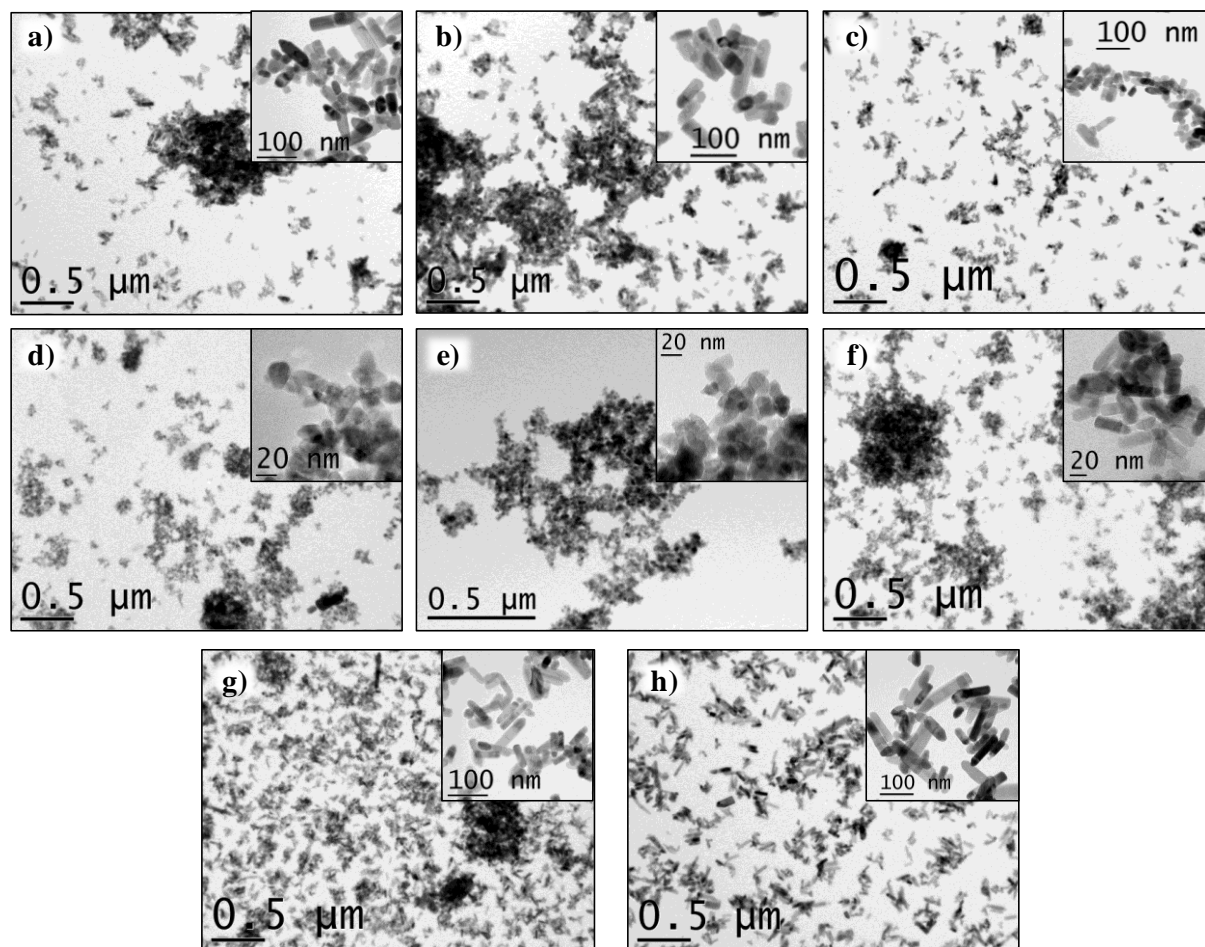


Figure 62: Clichés MET des échantillons préparés en fonction de la concentration en $[\text{Zn(II)}]$ avec $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ fixé à 4; a) Exp.26 ($[\text{Zn(II)}]=10,0\text{mM}$), b) Exp.23 ($[\text{Zn(II)}]=20,0\text{mM}$), c) Exp.27 ($[\text{Zn(II)}]=25,0\text{mM}$), d) Exp.28 ($[\text{Zn(II)}]=30,0\text{mM}$), e) Exp.14 ($[\text{Zn(II)}]=63,4\text{mM}$), f) Exp.29 ($[\text{Zn(II)}]=119,9\text{mM}$), g) Exp.30 ($[\text{Zn(II)}]=240,0\text{mM}$), h) Exp.31 ($[\text{Zn(II)}]=480,0\text{mM}$)

Une diminution de la taille des particules est notée entre 10,0 et $63,4\text{mM}$ (Figure 62a-e). Les particules se présentent sous forme de bâtonnets pour des concentrations inférieures ou égales à $30,0\text{mM}$. Des particules sphériques sont obtenues pour une concentration de $63,4\text{mM}$. Au-delà de cette concentration limite, une élongation des particules est observée avec la formation de bâtonnets, comme le montre la Figure 62f-h. Ainsi ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en DRX. Il existe ainsi une concentration limite pour laquelle des particules sphériques de petite dimension (20nm) sont produites.

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de croissance décrit précédemment. En effet, pour l'étude de l'effet de la concentration en précurseur métallique, le choix a été de conserver le pH constant en maintenant le ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ égal à 4. Ainsi, lorsque la concentration en Zn(II) augmente, la concentration en KOH augmente également, et donc un pH en sortie de dispositif proche de 13 est mesuré pour toutes les synthèses. Pour les expériences 26 et 23, des bâtonnets de ZnO se forment par précipitation de clusters de $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z^{(z+2y-2x)-}$ et adsorption d'espèces $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ à la surface du cluster tout en conservant les cinétiques de croissance selon les faces définies par Li *et al.* (soit $(0001) > (01\bar{1}0) > (000\bar{1})$) (Li, 1999). La croissance des particules constatée par DRX et observée par MET lorsque la concentration augmente entre 10,0 et 20,0mM est attribuée à l'augmentation du nombre d'espèces $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ en solution. En revanche, entre 20,0 et 63,4mM, une diminution de la taille des particules avec une augmentation du facteur de forme est observée. Cette diminution s'explique par la formation des clusters $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_{z-1}(\text{OK})_m^{(z+2y-2x-1+m)-}$ comme l'ont montré Li *et al.* (Li, 1999). La formation de ces clusters limite la croissance des particules. Au-delà de 63,4mM, une nouvelle étape de croissance des particules est mise en évidence (Tableau 10) d'où l'existence d'une concentration limite en Zn(II) pour laquelle la taille des particules est minimale. Des clichés MET haute résolution ont été réalisés afin de déterminer la direction cristallographique dans laquelle les particules croissent au-delà de cette valeur limite (Figure 63).

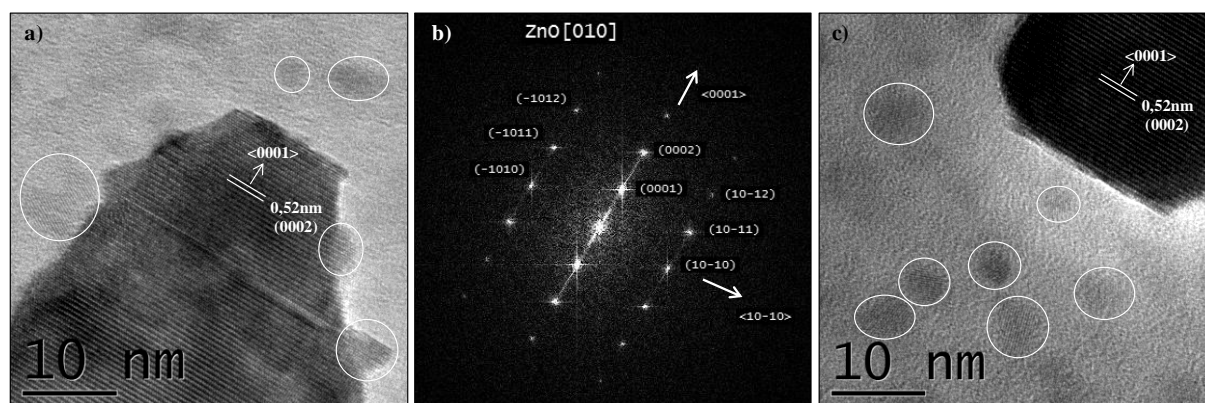


Figure 63: a) Cliché HRTEM (MET haute résolution) pour l'expérience 31; b) Transformée de Fourier rapide (FFT, fast Fourier transform) illustrant les plans de diffraction présents dans l'échantillon Exp.31; c) cliché HRTEM illustrant la présence d'éléments de croissance de tailles <10nm dans l'échantillon Exp.31

Cette figure montre que la direction de croissance privilégiée pour l'échantillon Exp.31 est la direction <0001>. La présence du plan (0001) sur le cliché de diffraction électronique est le résultat d'une diffraction multiple due à l'épaisseur importante de l'échantillon. En effet, le plan (0001) ne doit pas être observé en diffraction à cause des règles d'extinction pour la structure cristallographique de la zincite (ICDD 036-1451).

L'augmentation de la taille des particules avec une augmentation de la concentration initiale en nitrate de zinc [Zn(II)] observée au MET (Figure 62f-h) et par DRX (Tableau 10 et Figure 61) peut s'expliquer par une croissance selon la direction cristallographique $[000\bar{1}]$ lorsque les concentrations en Zn(II) et en K^+ augmentent (le ratio des concentrations constant, donc l'augmentation de [Zn(II)] implique une augmentation de [KOH]). Selon Li *et al.*, la formation des ligands KO^- sur les faces possédant les énergies de surface les plus élevées ((0001), ...) du cluster ralentit la vitesse de croissance sur ces dernières (Li, 1999). Ce ralentissement est dû à la réaction endothermique de remplacement des ligands KO^- en surface des particules par des groupements HO^- . En faisant l'hypothèse que la face qui présente l'énergie de surface la plus faible, à savoir $(000\bar{1})$, n'est pas affectée par cette limitation de croissance, il est possible d'observer une croissance dans la direction $\langle 000\bar{1} \rangle$ lorsque la concentration en [Zn(II)] augmente. Cette croissance induit la diminution du facteur de forme D/H telle qu'observée sur la Figure 61. Or, il est très complexe de faire la distinction entre une croissance selon les directions $\langle 0001 \rangle$ et $\langle 000\bar{1} \rangle$ par HRTEM. Ainsi, pour valider cette hypothèse, des cartographies EDX (*energy dispersive X-Ray*) en mode STEM (*scanning transmission electron microscopy*) ont été réalisées afin de détecter la présence de potassium sur les faces (0001) des cristaux de ZnO, en supposant qu'une partie des ligands KO^- n'a pas été remplacée par des groupements HO^- . Une analyse a été menée sur un amas de particules comme le montre la Figure 64a. La Figure 64b illustre la composition de l'échantillon synthétisé dans les conditions de l'expérience 31.

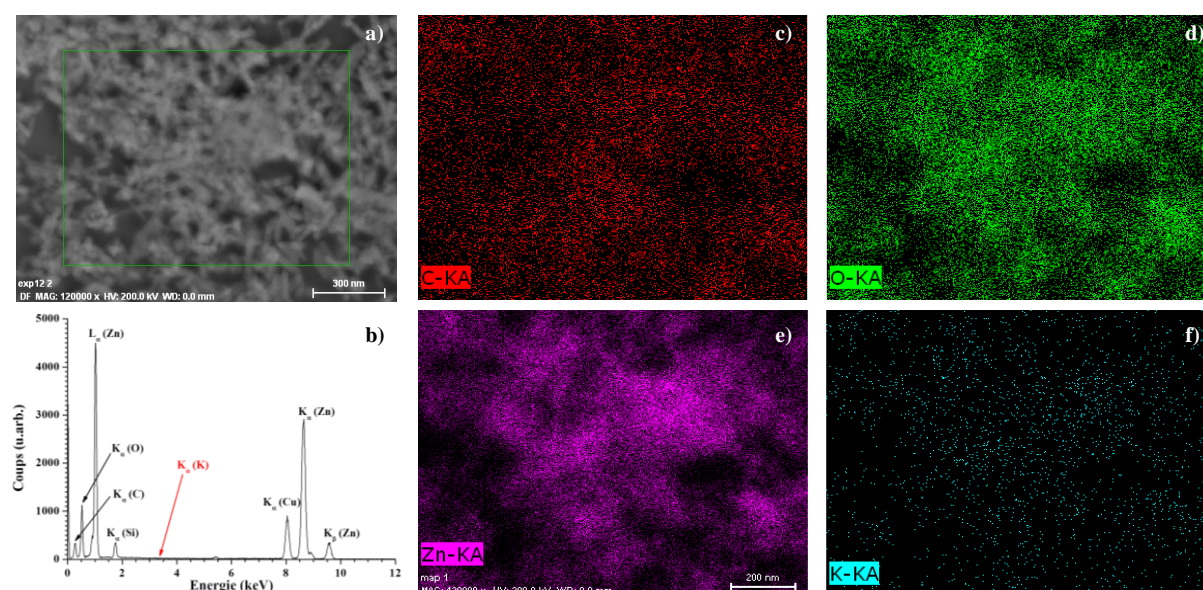


Figure 64: Cartographie EDX sur l'échantillon Exp.31, a) image STEM en champ sombre, b) spectre EDX donnant la composition de l'échantillon, c-f) répartition des atomes de carbone (c), d'oxygène (d), de zinc (e) et de potassium (f)

Le carbone et le cuivre détectés par analyse EDX (Figure 64b-c) proviennent de la grille MET sur laquelle l'échantillon est déposé. Le pic du silicium dans la Figure 64b est attribué à la présence de pollution dans l'échantillon. La Figure 64b révèle également l'absence de potassium dans l'échantillon. La présence de potassium sur la Figure 64f n'est pas significative et provient du bruit de fond dans le spectre EDX. Par cette technique, la répartition homogène des atomes de zinc et d'oxygène dans les particules de ZnO a également été montrée (Figure 64d-e). Ainsi, les analyses par cartographie EDX n'ont pas montré la présence de potassium en surface des particules qui validerait l'hypothèse selon laquelle la croissance de ces dernières se fait dans la direction $\langle 000\bar{1} \rangle$. Cependant, l'absence de potassium dans cette analyse ne signifie pas que ce mécanisme n'a pas lieu. La réaction de remplacement des ligands KO^- en surface des particules par des groupements HO^- peut être suffisamment rapide pour justifier l'absence du potassium.

Toutefois, un deuxième mécanisme de croissance est envisageable d'après les clichés HRTEM (Figure 63) puisque des particules de ZnO de tailles inférieures à 10nm sont observées. Ce mécanisme a été décrit dans le cas de ZnO, par Pacholski *et al.* en 2002 et porte le nom de « *oriented attachment (OA)* » (Pacholski, 2002). Il consiste en l'auto-assemblage de clusters cristallisés de 5nm sous forme de bâtonnets de ZnO en milieu hydrothermal. L'assemblage se fait par contact entre les différences surfaces qui mettent en commun leurs plans atomiques. La Figure 63a montre à plusieurs endroits la croissance d'appendices cristallisés qui peuvent provenir de l'interaction des clusters présents en solution avec le bâtonnet. Il a été vérifié par HRTEM que ces appendices partagent bien leurs plans atomiques avec le bâtonnet de ZnO. De plus, Choi *et al.* ont étudié l'effet des conditions hydrodynamiques sur la croissance et l'assemblage de nanocristaux de ZnO dans un microréacteur (Choi, 2013). Le microréacteur en question est un tube hélicoïdal qui permet de générer de la turbulence. Les auteurs ont mis en évidence l'influence de l'intensité de la turbulence sur l'assemblage des particules. Des particules non assemblées sont observées pour les intensités les plus faibles alors qu'une meso-structure sphérique est observée pour les fortes intensités.

En conclusion, quatre mécanismes régissant la germination et la croissance des particules de ZnO en milieu hydrothermal étendue au domaine supercritique ont été mis en évidence avec l'augmentation de la concentration des précurseurs. Le premier correspond à l'écrantage des particules chargées négativement (groupement hydroxyles en surface) par les cations en

solution et explique la diminution de la taille des particules lorsque le ratio des concentrations augmente. Le deuxième est la diffusion des espèces Zn(OH)_4^{2-} et leur intégration dans un cluster de forme $\text{Zn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z^{(z+2y-2x)-}$ par déshydratation, expliquant la croissance des particules. Ce cluster précipite sous forme de cristaux de ZnO une fois qu'il a atteint sa taille critique. Le troisième mécanisme correspond aux interactions de ces cristaux avec le milieu et à l'adsorption des ions K^+ provenant de la base en surface du cluster. La formation de ligands KO^- en surface limite la croissance des particules selon certaines directions cristallographiques, en particulier les directions $\langle 0001 \rangle$ et $\langle 01\bar{1}0 \rangle$. Enfin, le dernier mécanisme consiste en l'agrégation de cristaux de ZnO peu après leur précipitation (taille $< 10\text{nm}$). Ces derniers s'orientent pour mettre en commun leurs plans cristallins et ainsi former un monocristal. Golic *et al.* ont déjà souligné qu'il était possible que les deux mécanismes de croissance présentés précédemment aient lieu simultanément au cours de la synthèse (Golic, 2012).

II.3.3. Effet des débits de solution

II.3.3.1. Effet du temps de séjour

Dans ce paragraphe, l'influence du temps de séjour des particules dans le réacteur sur leur morphologie est étudiée dans le cas où la concentration en nitrate de zinc $[\text{Zn(II)}]$ est égale à 0,06M et la concentration en hydroxyde de potassium $[\text{KOH}]$ est de 0,24M. L'ajustement du temps de séjour se fait par une modification des débits des solutions. Le pH en sortie est ainsi maintenu à une valeur proche de 13. La pression et la température sont régulées de manière à rester en conditions supercritiques à mi-réacteur. Le Tableau 11 résume les conditions de synthèse pour cette série d'expériences ainsi que les facteurs de forme des cristallites déterminés par DRX. Dans tous les cas, seule la phase ZnO a été observée en DRX.

N° expériences	Pression (bar)	Ratio $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$	Q_{tot} ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temps de séjour (s)	D_{DRX} (nm)	H_{DRX} (nm)	D/H
32	303 ± 3	4,00	30	22	55	111	0,49
14 ^(*)	299 ± 2	3,79	60	11	22	22	1,00
33	304 ± 1	3,62	90	5,5	21	26	0,81

Tableau 11: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences où l'effet du temps de séjour des particules dans le réacteur est observé, Q_{tot} représente le débit total de solution dans le réacteur ; (*) expérience tirée du Tableau 7

L'évolution du facteur de forme D/H reportée dans le Tableau 11 montre que les particules ont une forme sphérique pour un temps de séjour τ de 11s (Exp.14, détermination du temps de

séjour par simulation numérique). Pour un temps de séjour inférieur à 11s, un facteur de forme D/H de 0,50 est obtenu (Exp.32). Un facteur de forme égal 0,78 est observé pour un temps de séjour estimé à 5,5s (Exp.33). Ces résultats montrent que le temps de séjour a un fort impact sur la morphologie des particules. Et lorsque le temps de séjour des particules excède les 11s, les particules se présentent sous une morphologie différente. En effet, ces résultats sont confirmés par des observations MET présentées en Figure 65. La Figure 65a montre la formation de bâtonnets de longueurs comprises entre 100 et 300nm accompagnés de nanoparticules de tailles inférieures à 50nm. La Figure 65b a été présentée aux paragraphes précédents et montre la formation des nanoparticules sphériques de diamètre proche de 20nm. La Figure 65c montre également la formation de particules quasi-sphériques avec un diamètre apparent de 20nm dans le cas d'un temps de séjour de l'ordre de 6s. Les observations en microscopie sont bien en accord avec les résultats DRX.

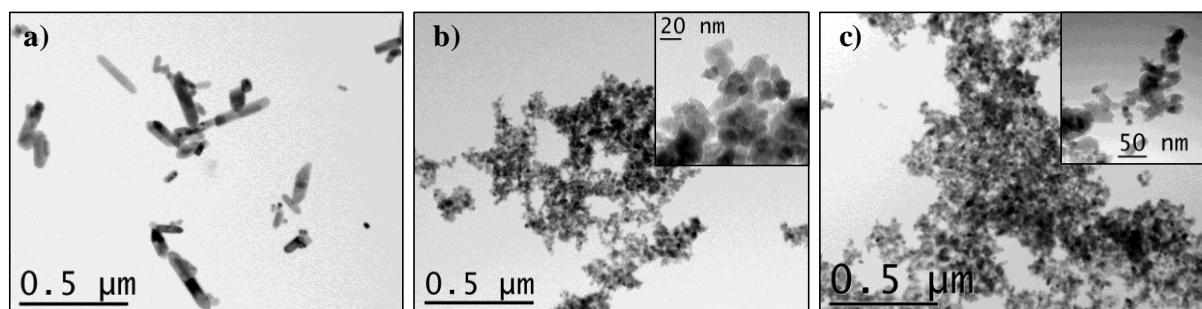


Figure 65: Clichés MET illustrant l'évolution des morphologies avec le temps de séjour des particules dans le réacteur; a) $\tau = 22s$ ($Q_{tot} = 30mL.min^{-1}$); b) $\tau = 11s$ ($Q_{tot} = 60mL.min^{-1}$) et c) $\tau = 5,5s$ ($Q_{tot} = 90mL.min^{-1}$)

Puisque l'utilisation du profil de simulation illustrant l'évolution du diamètre des particules tout au long du réacteur ne permet pas de montrer une évolution des morphologies des particules, seuls les profils de vitesse de réaction turbulente sont présentés. La Figure 66a révèle une valeur maximale de la vitesse de réaction turbulente proche de $0,36 \text{ kmol.m}^{-3}.s^{-1}$ alors que pour la Figure 66b-c, des valeurs supérieures ou égales à $0,8 \text{ kmol.m}^{-3}.s^{-1}$ sont obtenues ($0,79 \text{ kmol.m}^{-3}.s^{-1}$ et $0,95 \text{ kmol.m}^{-3}.s^{-1}$ respectivement). En se reportant à la tendance de l'évolution de la vitesse de réaction turbulente présentée au paragraphe précédent, il apparaît par simulation que des particules en forme de bâtonnets sont synthétisées pour un temps de séjour égal à 22s. Pour les plus faibles temps de séjour, des particules de formes quasi-sphériques sont préparées. Ces résultats sont en accord avec les observations MET et les analyses DRX.

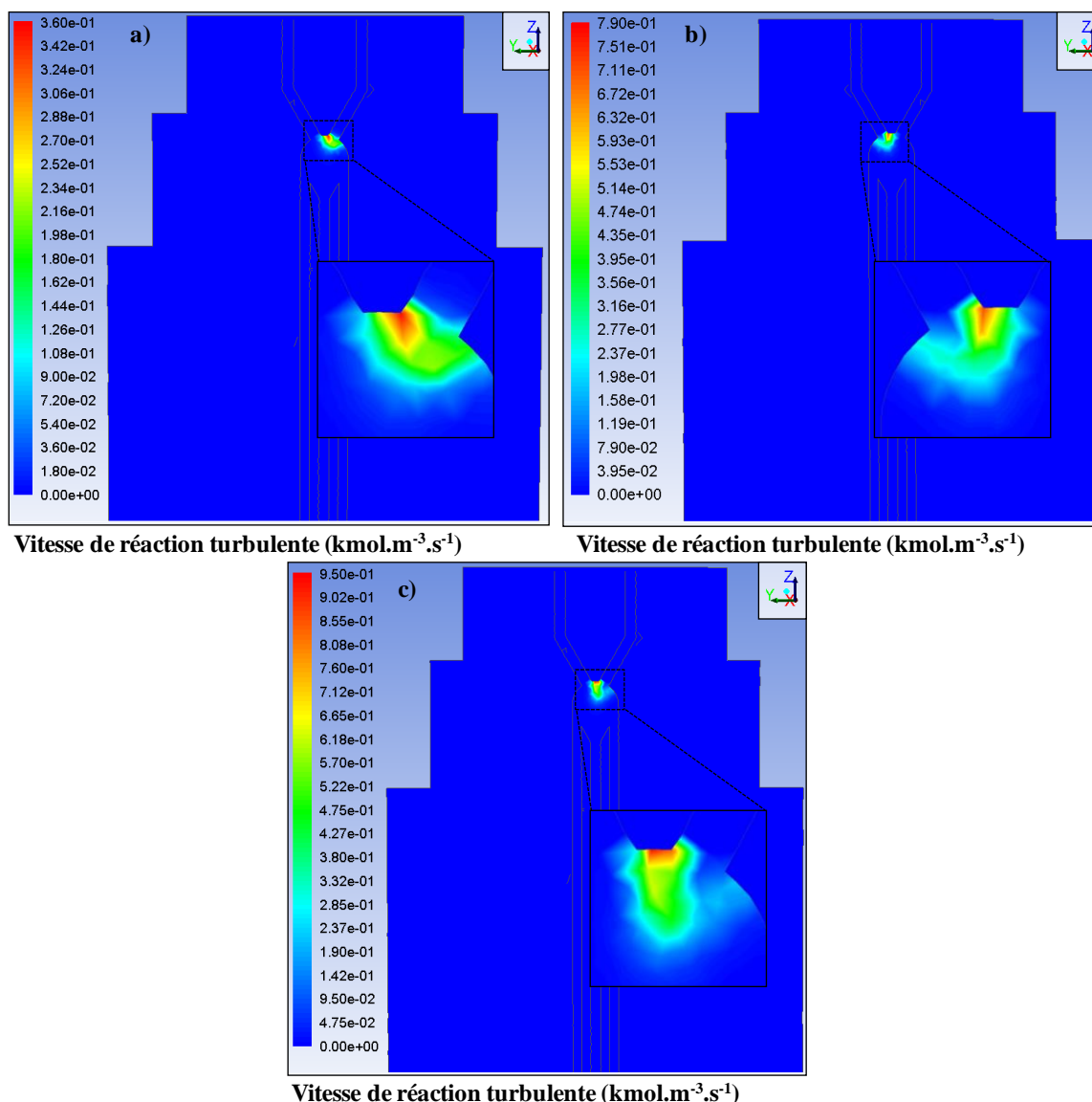


Figure 66: Profils de vitesse de réaction turbulente calculés à l'aide du logiciel Fluent illustrant l'évolution des morphologies en fonction du temps de séjour, a) $\tau = 22\text{ s}$, b) $\tau = 11\text{ s}$ et c) $\tau = 5,5\text{ s}$

II.3.3.2. Effet de l'hydrodynamique

Dans ce paragraphe, l'influence de l'hydrodynamique sur la nanostructure des particules est étudiée. Le terme hydrodynamique est utilisé pour faire référence aux phénomènes de mélange des fluides au sein du réacteur. Pour déterminer l'effet de ces phénomènes sur la morphologie et la taille des particules de ZnO, les débits des 2 solutions de précurseurs et de l'eau préchauffée sont modifiés alternativement. Puisque les débits des solutions de précurseur métallique et de base ne sont pas toujours identiques, ce n'est plus le ratio des concentrations qui est pris en compte mais bien le ratio molaire $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Zn(II)}}$ qui correspond au ratio du nombre de mole par unité de temps (qui est égal au produit de la concentration [i] par le débit volumique de solution Q_i) pour chacun des deux précurseurs. Ainsi, le ratio molaire est maintenu égal à 4 afin de conserver un pH en sortie proche de 13. La pression est régulée

de manière à maintenir une pression de 300bar dans le système. Les consignes de chauffage de l'eau et du réacteur sont les mêmes dans chacune des expériences. Les températures en zone de mélange et en sortie de réacteur sont enregistrées pour mettre en évidence l'influence de la diminution ou de l'augmentation de l'un des débits de solution. Le Tableau 12 résume les conditions de synthèse pour cette série d'expériences ainsi que les facteurs de forme des cristallites (Q_{prec} , Q_{base} et Q_{eau} sont respectivement les débits de précurseur métallique, de base et d'eau préchauffée). Les analyses DRX ont toujours montré la formation exclusive de particules de ZnO quelles que soient les conditions de synthèse appliquées.

Pour cette étude, trois expériences (Exp. 34-36, Tableau 12) ont été réalisées en maintenant le débit total à 70mL.min^{-1} (équivalent à un temps de séjour de l'ordre de 13s) en fixant l'un des débits à 10mL.min^{-1} , les deux autres étant de 30mL.min^{-1} . A titre de comparaison, l'expérience 33 où les débits de chaque pompe est de 30mL.min^{-1} est présentée dans le Tableau 12. Ensuite, deux expériences où le débit total est de 60mL.min^{-1} ($\tau = 11\text{s}$) sont comparées (Exp.37 et 38, Tableau 12). Pour ces expériences, les débits de l'eau préchauffée sont régulés afin d'obtenir dans un cas une température élevée en zone de mélange ($T = 320^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, Exp.37) et dans l'autre une température plus faible ($T = 221^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, Exp.38) tout en conservant des débits identiques pour les fluides froids ($Q_{\text{prec}} = Q_{\text{base}} = 15\text{mL.min}^{-1}$ pour Exp.37 et $22,5\text{mL.min}^{-1}$ pour Exp.38).

N° exp	Q_{prec} (mL.min^{-1})	Q_{eau} (mL.min^{-1})	Q_{base} (mL.min^{-1})	Q_{tot} (mL.min^{-1})	τ (s)	$T_{\text{mélange}}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{sortie} ($^\circ\text{C}$)	D_{DRX} (nm)	H_{DRX} (nm)	D/H
33 ^(*)	30	30	30	90	5,5	240 ± 4	398 ± 1	21	26	0,81
34	10	30	30	70	13	285 ± 3	406 ± 2	47	83	0,57
35	30	10	30			154 ± 2	393 ± 4	47	68	0,69
36	30	30	10			292 ± 2	404 ± 1	54	101	0,53
37	15	30	15	60	11	320 ± 3	406 ± 1	61	118	0,52
38	22,5	15	22,5			221 ± 3	401 ± 1	30	33	0,91

Tableau 12: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences où l'effet de l'hydrodynamique est observé ; le ratio molaire est maintenu égal à 4 pour l'ensemble des expériences ; (*) expérience tirée du Tableau 11

Les analyses DRX montrent que les expériences 34 et 36 présentent des facteurs de forme D/H très proches (0,56 et 0,53 respectivement) et différents de celui observé pour l'expérience 33 ($D/H = 0,81$). Les clichés MET présentés sur la Figure 67b et la Figure 67c montrent que ces expériences conduisent à la formation de bâtonnets de longueur inférieure à 300nm, morphologie différente de celle observée pour l'expérience 33 (grains quasi-sphériques, Figure 67a). Ainsi, la diminution du débit d'un des fluides froids modifie la morphologie des

particules avec la formation de bâtonnets. L'évolution de la morphologie s'explique d'une part par l'augmentation de la température en zone de mélange et, d'autre part, par un allongement du temps de séjour due à la diminution du débit de fluide froid, comme indiqué dans le Tableau 12. Si le débit de l'eau préchauffée est imposé à 10mL.min^{-1} et les débits des fluides froids sont de 30mL.min^{-1} pour conserver le débit total à 70mL.min^{-1} , un facteur de forme de 0,69 est observé (Exp.35). La température moyenne en zone de mélange est alors de 154°C . Des particules de morphologies variées sont observées mais avec une forte proportion de particules quasi-sphériques de taille inférieure à 200nm (la présence de bâtonnets comme le montre l'encart de la Figure 67d contribue à la diminution du facteur de forme). Ainsi, la comparaison entre les expériences 33 et 36 permet de conclure que la diminution du débit d'eau préchauffée ne modifie pas radicalement la morphologie des particules mais favorise leur croissance. Ce phénomène s'explique par la diminution de la température en zone de mélange (de $240^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ à $154^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) et l'augmentation du temps séjour des particules dans le réacteur (de 5,5s à 13s). L'utilisation d'un même débit pour les deux fluides froids (sel métallique et base) est donc une condition nécessaire à l'obtention de nanoparticules d'oxyde de zinc avec une morphologie sphérique.

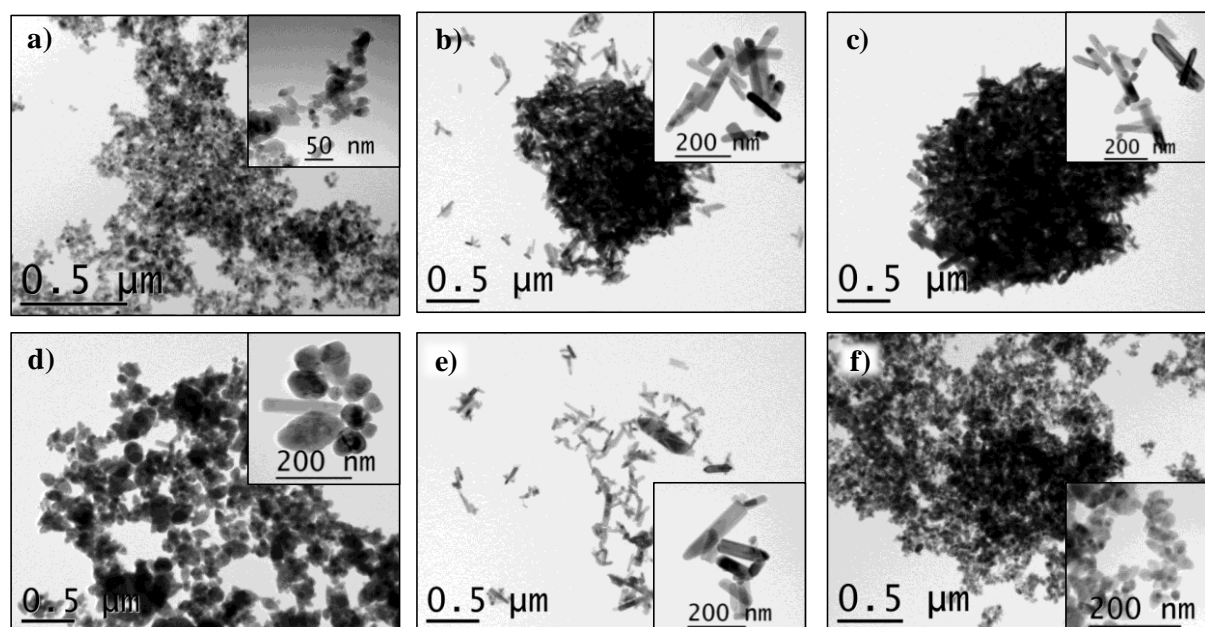


Figure 67: Clichés MET illustrant l'évolution des morphologies des particules de ZnO en fonction des conditions hydrodynamiques; a) Exp.33 ($Q_{\text{prec}}/Q_{\text{eau}}/Q_{\text{base}} : 30/30/30\text{mL.min}^{-1}$), b) Exp.34 (10/30/30), c) Exp.36 (30/30/10), d) Exp.35 (30/10/30), e) Exp.37 (15/30/15) et f) Exp.38 (22,5/15/22,5)

D'autre part, l'expérience 37, lorsqu'elle est comparée à l'expérience 33 (même si les temps de séjours ne sont pas identiques), représente l'effet de la diminution des débits des fluides froids pour un débit d'eau préchauffée constant. Un facteur de forme de 0,52 est calculé pour cette expérience. De plus, les observations MET révèlent la formation de

particules en forme de bâtonnets (Figure 67e). Ainsi, la diminution des débits des fluides froids pour un débit d'eau préchauffée constant modifie la morphologie et la taille des particules. Ces évolutions s'expliquent par l'augmentation de la température et du temps de séjour des particules dans le réacteur. En conclusion, l'utilisation d'un débit d'eau préchauffée très supérieur ou très inférieur aux débits des fluides froids ne permet pas la formation de nanoparticules (Exp.37 et Exp.35 respectivement). Les résultats de l'expérience 38 montrent qu'une valeur du débit d'eau préchauffée proche de la valeur des fluides froids permet l'élaboration de nanoparticules. Des nanoparticules quasi-sphériques avec un facteur de forme de 0,91 (Tableau 12) sont observées sur la Figure 67f. Ainsi, les conditions hydrodynamiques optimales pour la formation de nanoparticules sphériques correspondent à des débits identiques pour les deux précurseurs et un débit en eau supercritique légèrement inférieur ou égal à ces derniers, ils permettent d'atteindre une température en zone de mélange dans la gamme 221-266°C (Tableau 13).

N° exp	Q_{prec} (mL.min ⁻¹)	Q_{eau} (mL.min ⁻¹)	Q_{base} (mL.min ⁻¹)	τ (s)	$T_{\text{mélange}}$ (°C)	T_{sortie} (°C)	D/H
38	22,5	15	22,5	13	221 ± 3	401 ± 1	0,91
33 ^(*)	30	30	30	5,5	240 ± 4	398 ± 1	0,81
14 ^(*)	20	20	20	11	266 ± 7	405 ± 2	1,00

Tableau 13: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les trois expériences qui ont montrées la formation de nanoparticules quasi-sphériques avec des températures en zone de mélange $T_{\text{mélange}}$ différentes ; (*) expériences tirées du Tableau 11 et du Tableau 8

Les résultats des simulations présentés sur la Figure 68a et la Figure 68b confirment les valeurs de température relevées expérimentalement pour les expériences 37 et 38 et rassemblées dans le Tableau 12 ($\langle T_{\text{mélange,CFD}} \rangle = 315,9^\circ\text{C}$ soit une erreur de 1,15% pour Exp.37 et $\langle T_{\text{mélange,CFD}} \rangle = 227,3^\circ\text{C}$ soit une erreur de 2,24% pour Exp.38). La Figure 68c et la Figure 68d montrent également que la localisation de la réaction déterminée par le calcul ne se déplace pas avec le changement des conditions hydrodynamiques. De plus, comme montré au paragraphe portant sur l'influence du pH (paragraphe II.3.2.1), les valeurs maximales de la vitesse de réaction turbulente déterminées par le calcul illustre une évolution de la morphologie des particules observées au MET. En effet, une valeur maximale supérieure à 0,9 kmol.m⁻³.s⁻¹ est obtenue pour l'expérience 38 (Figure 68d) alors qu'une valeur de 0,44 kmol.m⁻³.s⁻¹ est relevée pour l'expérience 37 (Figure 68c). Ces valeurs sont accord avec la tendance observée précédemment mais aussi avec les observations MET puisque des bâtonnets (Figure 67e) et des grains quasi-sphériques (Figure 67f) sont respectivement obtenus pour les expériences 37 et 38.

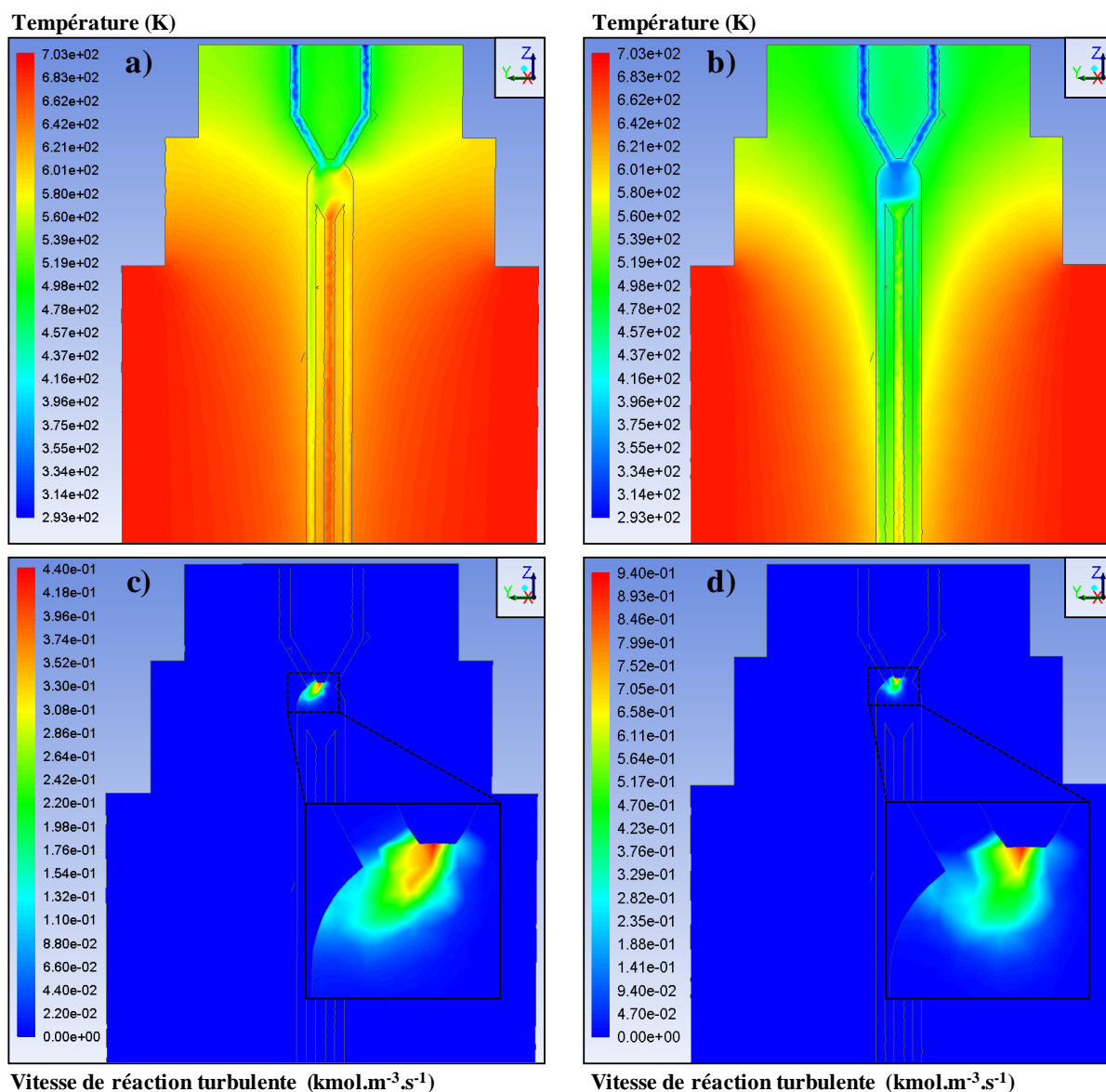


Figure 68: Profils thermiques (a et b) et profils de vitesse de réaction turbulente (c et d) calculé à l'aide du logiciel Fluent illustrant l'évolution des morphologies en fonction des conditions hydrodynamiques ; a) et c) correspondent à l'expérience 37, b) et d) correspondent à l'expérience 38

En résumé, une modification des débits influe sur la température en zone de mélange ainsi que sur le temps de séjour des particules dans le réacteur. La combinaison de ces deux effets rend difficile l'interprétation de l'influence des consignes de débit sur la nanostructure des poudres. Cependant, il a été montré que l'utilisation d'un débit d'eau préchauffée proche de la valeur des fluides froids (légèrement inférieur ou égal) permet la synthèse de nanoparticules de ZnO de forme sphérique (ou quasi-sphérique).

II.3.4. Effet de la nature chimique des précurseurs

Il s'agit dans ce dernier paragraphe d'observer le rôle de la nature chimique des précurseurs (plus précisément la nature des contre-ions dans le sel de zinc et dans la base) sur

la morphologie des nanoparticules de ZnO. En se basant sur les expériences présentées aux paragraphes précédents, les concentrations en précurseur de zinc et en base sont fixées à 0,06M et 0,24M, respectivement. Le débit de chaque pompe a été conservé égal à 20mL.min⁻¹ pour garantir un temps de résidence des particules dans le réacteur constant à 11s. Les expériences sont réalisées dans le domaine supercritique, à des températures avoisinant les 400°C en mi-réacteur et une pression dans le système de 300bar. L'acétate de zinc dihydraté **Zn(Ac)₂·2H₂O** et le sulfate de zinc heptahydraté **ZnSO₄·7H₂O** sont comparés au nitrate de zinc hexahydraté **Zn(NO₃)₂·6H₂O**. De même, l'hydroxyde de sodium **NaOH** et l'hydroxyde de lithium **LiOH** sont utilisés en remplacement de l'hydroxyde de potassium **KOH**. Ainsi, le Tableau 14 récapitule les 9 expériences qui ont été réalisées pour cette partie de l'étude.

N° expérience	Précurseur	Base	Ratio [KOH]/[Zn(II)]	D _{DRX}	H _{DRX}	D/H
39	Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	KOH	3,95	22	27	0,81
40		NaOH	3,98	31	46	0,67
41		LiOH	3,99	56	98	0,57
42	Zn(Ac) ₂ , 2H ₂ O	KOH	4,26	30	45	0,67
43		NaOH	4,00	41	60	0,68
44		LiOH	3,95	38	20	1,9
45	ZnSO ₄ , 7H ₂ O	KOH	4,04	38	57	0,67
46		NaOH	4,03	59	109	0,54
47		LiOH	3,95	125	187	0,67

Tableau 14: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 39 à 47 où l'effet de la nature chimique des précurseurs est étudié

Afin de comparer « l'effet des contre-ions » sur la formation de particules de ZnO en milieu hydrothermal supercritique, les expériences sont comparées par série de trois, comme le montre le Tableau 14. Tout d'abord, les expériences 39 à 41 correspondent à la modification du contre-ion dans la base (K⁺, Na⁺ et Li⁺) lorsque Zn(NO₃)₂·6H₂O est utilisé comme précurseur de zinc. Une diminution du facteur D/H est observée lorsque l'on passe de KOH à NaOH puis LiOH, c'est-à-dire lorsque le rayon ionique du contre-ion diminue (K⁺, Na⁺ et Li⁺ : 138, 102 et 76pm) comme le montre le Tableau 14. La Figure 69a et la Figure 69b illustrent ce phénomène avec la formation de grains quasi-sphériques avec KOH et de bâtonnets avec NaOH. Dans le cas de LiOH, deux morphologies sont observées avec des tailles très hétérogènes : des bâtonnets et des particules de formes sphériques (Figure 69c). De plus, les bâtonnets ont une longueur plus importante pour LiOH que pour NaOH, ce qui est en accord avec les évolutions de D et de H.

LiOH

NaOH

KOH

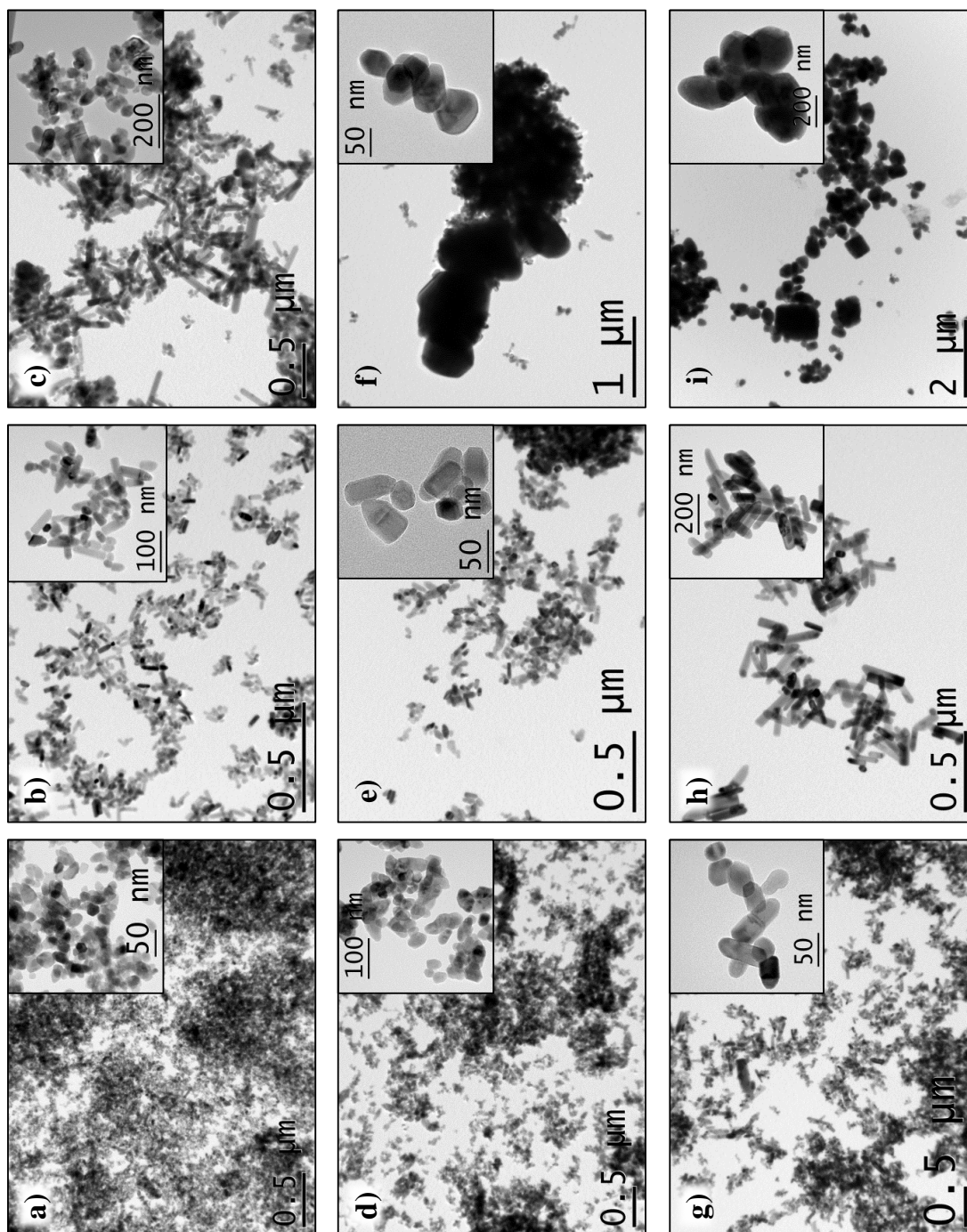


Figure 69: Clichés MET illustrant l'évolution des morphologies des particules de ZnO en fonction de la nature chimique des précurseurs ; les conditions Exp.39-47 en Tableau 14, concentration sel de zinc = 0,06M et concentration en base = 0,24M, T = 400°C et P = 3

Concernant les expériences 42 et 43 qui font référence à l'utilisation de $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec KOH ou NaOH respectivement, des morphologies identiques aux expériences 39 et 40 (nitrates) sont observées (Figure 69d-e) avec cependant les tailles de particules plus importantes (Tableau 14). En revanche, dans le cas de l'utilisation de l'acétate de zinc et de LiOH, des particules qui arborent une morphologie polyédrique sont observée au MET (Figure 69f). Pour cet échantillon, une forte polydispersité est observée aussi bien au MET (Figure 69f) qu'au MEB (Figure 70). Les résultats de DRX montrent la formation de plaquettes avec un facteur D/H de 1,9 alors que les clichés MEB montrent la formation de particules facettées en forme d'hexagone (Figure 70b). Ainsi, les observations effectuées en microscopie sont en contradiction avec les analyses DRX. Cependant, ce point s'explique par la très large distribution de tailles des particules qui fausse les résultats DRX.

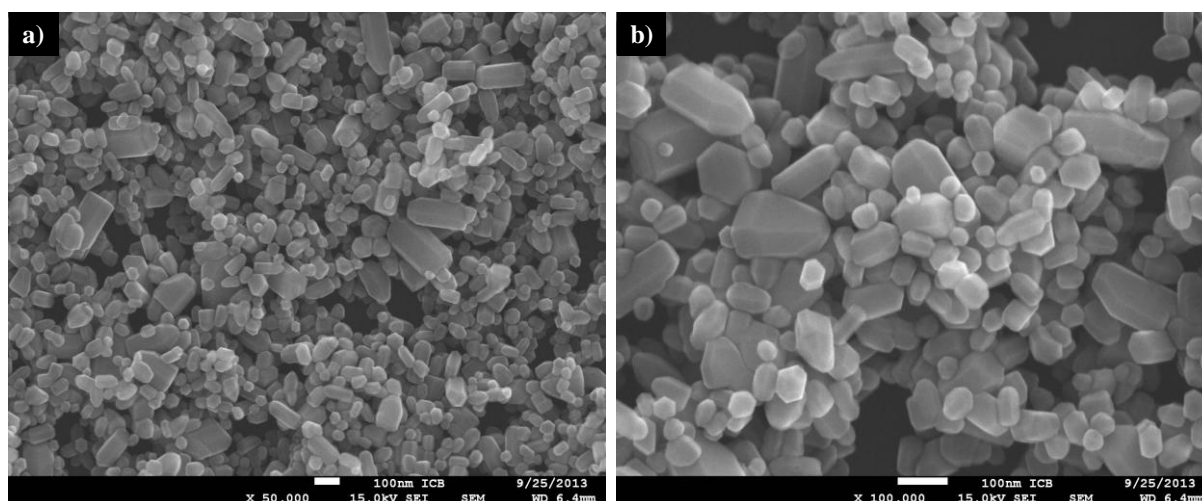


Figure 70: Clichés MEB illustrant la polydispersité en taille de l'échantillon Exp.44 correspondant à la synthèse de ZnO à partir d'acétate de zinc et d'hydroxyde de lithium, a) grossissement x50 000 et b) grossissement x100 000

L'analyse par DRX des poudres préparées à partir de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Exp.45-47) montre une augmentation de la taille des particules lors du remplacement de KOH par NaOH puis par LiOH. Cette évolution de taille des particules est confirmée au MET (Figure 69g-i). L'évolution du facteur de forme D/H est également vérifiée en comparant ces deux techniques puisque des bâtonnets sont obtenus pour l'échantillon Exp.46 (Figure 69h) alors que des particules polyédriques qui tendent vers des sphères sont observées pour les échantillons Exp.45 et Exp.47 (Figure 69g et Figure 69i). Ainsi, pour tous les sels métalliques étudiés, deux tendances se dégagent : KOH et NaOH montrent des évolutions similaires alors que LiOH montre une réactivité différente. Ce phénomène a déjà été noté dans le cas de la préparation de particules de ZnO et de TiO_2 par croissance hydrothermale (*Chittofrati, 1990; Sikhivihilu, 2009*). On peut expliquer ses différences à la fois par l'effet de la taille du contre-

ion ($K^+ > Na^+ > Li^+$) et également en comparant les forces de ces trois bases selon Brønsted. Dans le domaine supercritique à 600°C et 300MPa, les constantes de dissociation en solution aqueuse diluée sont égales à $10^{-2,54}$, $10^{-2,61}$ et $10^{-3,14}$ pour KOH, NaOH et LiOH respectivement (Ho, 1996; Ho, 1997; Ho, 1998). Les forces des bases sont donc hiérarchisées comme suit : $KOH \geq NaOH > LiOH$ (Takebayashi, 2009).

Il s'agit maintenant, pour une même base, d'étudier l'influence de la nature du précurseur de zinc. Une très légère croissance est observée lorsque KOH est la base utilisée (Exp.39, 42 et 45). Les facteurs de forme D/H sont comparables dans le cas où l'acétate de zinc et le sulfate de zinc sont utilisés (Tableau 14) mais sont inférieurs à celui de l'expérience 39 avec le nitrate de zinc. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la synthèse de ZnO à partir de KOH et $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a fait l'objet d'une étude plus approfondie et que les conditions des synthèses pour les expériences 40 à 47 sont issues de cette étude. Elles correspondent à la formation de nanoparticules sphériques de 20nm avec une distribution de tailles resserrée (Exp.14) comme montré au paragraphe sur l'évolution des morphologies en fonction des concentrations en nitrate de zinc et en hydroxyde de potassium. Lorsque NaOH est utilisé, les particules sont sous forme de bâtonnets de longueurs plus ou moins grandes. La combinaison acétate de zinc-soude donne naissance à des particules de tailles comprises dans la gamme 50-100nm alors que l'utilisation du nitrate et du sulfate de zinc favorise la formation de particules de tailles 100-150nm et 150-250nm, respectivement. Un mélange entre des bâtonnets de longueur inférieure à 1µm et des nanoparticules quasi-sphériques de l'ordre de 50nm est observé avec le nitrate de zinc. L'utilisation de LiOH semble favoriser la formation de particules avec une distribution de tailles bien plus large (Figure 69c,f et i). L'échantillon préparé à partir de nitrate de zinc montre un mélange de morphologie entre des bâtonnets et des sphères. L'utilisation de l'acétate permet de réduire fortement la taille des bâtonnets et favoriser la croissance des particules polyédriques (Figure 70). La croissance de ces particules polyédriques est observée lorsque le sulfate de zinc est utilisé, les tailles sont supérieures à 200nm. Puisqu'il a été démontré que les cations (K^+ , Na^+ et Li^+) jouent un rôle dans la croissance, et plus particulièrement dans la limitation de la croissance des cristaux de ZnO (Li, 1999; Uekawa, 2004; Santra, 2010), il est possible d'expliquer l'augmentation de taille des particules observée au MET lorsque le sulfate de zinc est employé comme précurseur en comparaison du nitrate et de l'acétate de zinc. Ainsi, lors du mélange des solutions dans le réacteur, les ions sulfates (SO_4^{2-}) s'entourent de deux cations (K^+ , Na^+ ou Li^+) afin de conserver l'électroneutralité au sein de la solution. Un cation supplémentaire est

immobilisé en comparaison de la dissociation du nitrate et de l'acétate qui ne s'entourent que d'un cation. La concentration en solution de cations « libres » est donc deux fois plus faible lorsque le sulfate de zinc est utilisé. Ce point pourrait expliquer que la croissance des cristaux soit plus importante. Une tendance à l'augmentation de l'anisotropie des cristaux est observée avec KOH et NaOH lorsque le précurseur de zinc est successivement le nitrate puis l'acétate et, enfin le sulfate de zinc (diminution du facteur D/H). De plus, un effet sur la croissance des particules est noté avec l'augmentation des dimensions des cristaux lors du passage du nitrate au sulfate de zinc. Pour les synthèses avec LiOH, une homogénéisation de la forme des particules est notée lors du passage du nitrate au sulfate de zinc. Ainsi, les résultats obtenus à partir de LiOH montrent une plus grande complexité puisque des modifications de morphologie et de taille sont observées mais elles ne correspondent pas aux modifications notées pour les utilisations de KOH et NaOH. Ces résultats sont en contradiction avec l'étude réalisée par Sue *et al.* qui montre que LiOH permet la formation de particules de taille plus faible que lorsque KOH est utilisé (Sue, 2004c). La limitation de la croissance des particules selon la direction [0001] en présence de LiOH a déjà été mise en évidence (Dem'yanets, 2002; Zhang, 2011b). Cependant, Uekawa *et al.* ont mis en évidence une morphologie différente lors de l'emploi de LiOH par rapport à KOH, NaOH et CsOH (Uekawa, 2004). Ces auteurs ont montré également que la diminution du rayon atomique du contre-ion ($\text{Cs}^+ : 167\text{pm} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$) correspond à une augmentation de la taille des cristaux (Figure 71). De plus, dans les cas de KOH, NaOH et CsOH, la formation de ZnO est limitée par la décomposition des ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ en ZnO alors que pour LiOH, l'étape cinétiquement déterminante est l'adsorption des $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ en surface des cristaux et/ou le processus de germination. Selon ces auteurs, cette différence d'étapes cinétiquement déterminantes est la cause de l'évolution de la morphologie. Ce phénomène est induit par l'augmentation de la densité de charge lorsque le rayon atomique du cation diminue. De plus, les cations Li^+ ont tendance à s'adsorber à la surface des particules de ZnO, c'est-à-dire à ralentir la vitesse d'adsorption des $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ et, ainsi de favoriser la croissance.

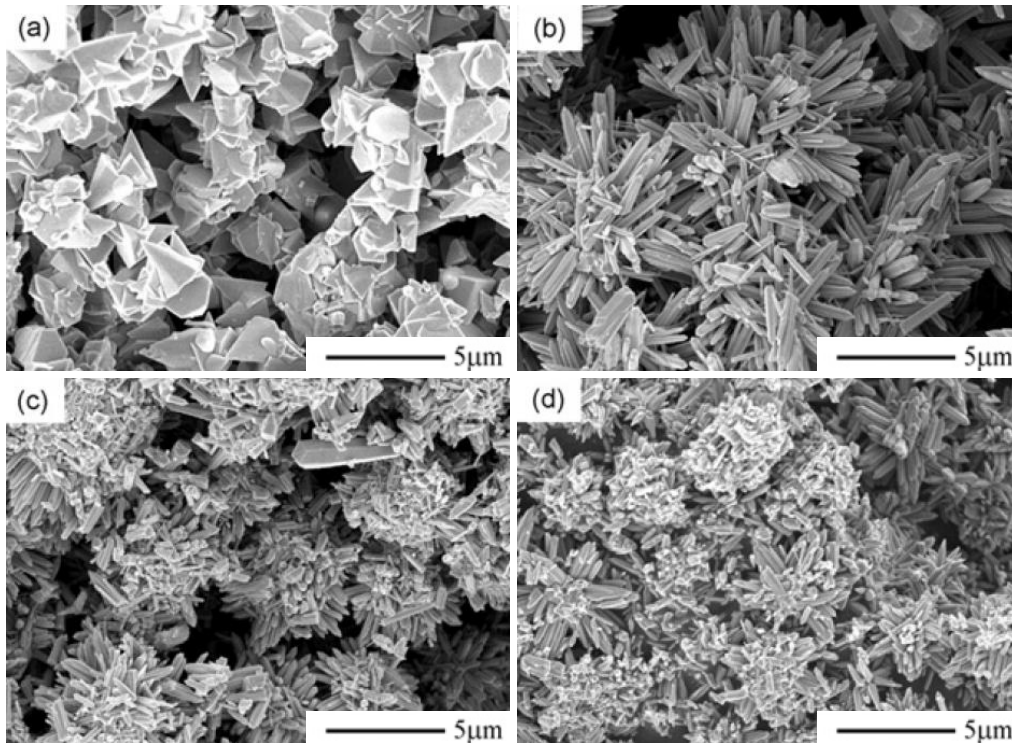


Figure 71: Clichés MEB illustrant les évolutions de morphologie et de tailles des particules lorsque la base est modifiée ; synthèse hydrothermale de ZnO à 95°C pendant 3h à partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de a) LiOH, b) NaOH, c) KOH et d) CsOH (Uekawa, 2004)

II.4. Bilan : Approche des mécanismes de germination-croissance de ZnO

Le procédé de synthèse de ZnO en continu et en conditions hydrothermales étendues au domaine supercritique a été présenté dans ce chapitre. L'ensemble des paramètres opératoires a été identifié et les effets de ces différents paramètres sur la synthèse de nanoparticules de ZnO (plus précisément sur la nanostructure des poudres) ont été étudiés. En se basant sur les résultats expérimentaux présentés précédemment, un mécanisme de formation de ZnO en fonction de la température et de la pression en conditions hydrothermales est proposé en Figure 72. Ainsi, il a été montré que les étapes de croissance des particules sont prédominantes pour des températures inférieures à 200°C alors que les étapes de germination sont favorisées au-delà de cette température. L'intérêt de la synthèse en milieu supercritique a été démontré pour la préparation de nanoparticules sphériques avec une distribution de tailles resserrée (Exp.14, Figure 50f).

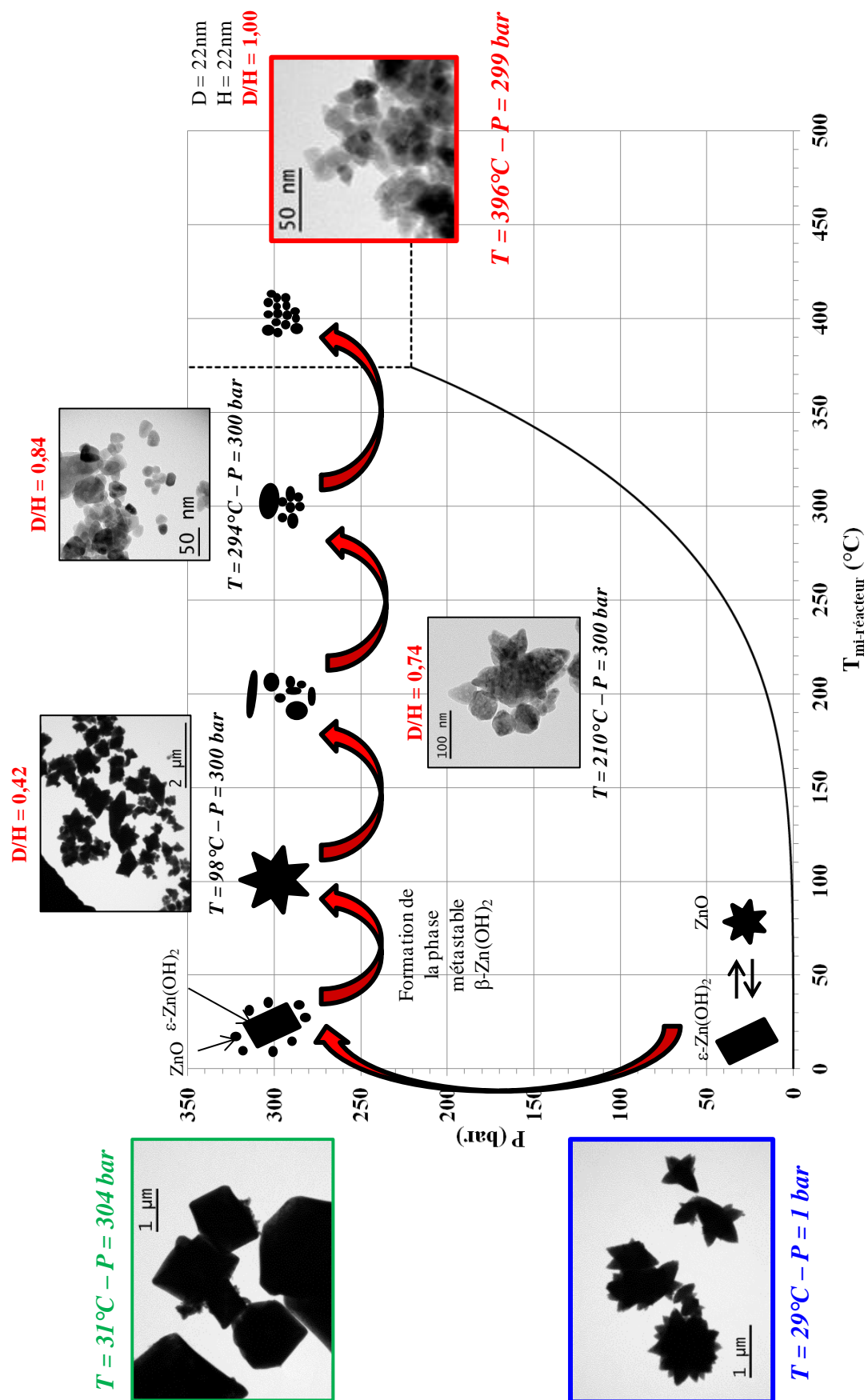


Figure 72: Proposition d'un mécanisme de formation des particules de ZnO proposé dans cette étude en fonction de la pression et de la température

L'effet des concentrations en précurseur métallique et en base a ensuite été abordé. Il a été montré que le pH, par l'intermédiaire du ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$, influe sur les espèces solubles responsables de la croissance des cristaux, et ainsi sur la taille et la morphologie de ces derniers (Figure 73). En effet, l'augmentation de la quantité d'ions HO^- en solution favorise la complexation du zinc dissout sous forme d'espèces Zn(OH)_4^{2-} . Ce complexe a été identifié comme étant responsable de la croissance des particules de ZnO et est qualifié « d'unités de croissance » (matérialisés par des points noirs sur la Figure 73). La croissance s'opère par déshydratation des Zn(OH)_4^{2-} en surface du cluster de ZnO. En présence d'un fort excès de KOH, la structure de ces « unités de croissance » évolue. Des ligands KO^- substituent une partie des groupements HO^- de la structure pour former l'espèce $\text{Zn(OH)}_{4-x}(\text{OK})_x^{2-}$. Ces groupements KO^- sont intégrés en surface des cristaux de ZnO au moment de la déshydratation des espèces $\text{Zn(OH)}_{4-x}(\text{OK})_x^{2-}$. Une étape de remplacement des ligands KO^- en surface du ZnO par des groupements HO^- est alors nécessaire. Cependant, cette réaction de substitution est endothermique et explique la limitation de la croissance des particules de ZnO selon les faces qui présentent les énergies de surface les plus élevées (à savoir (0001) et $\{01\bar{1}0\}$) lorsque le ratio des concentrations augmente.

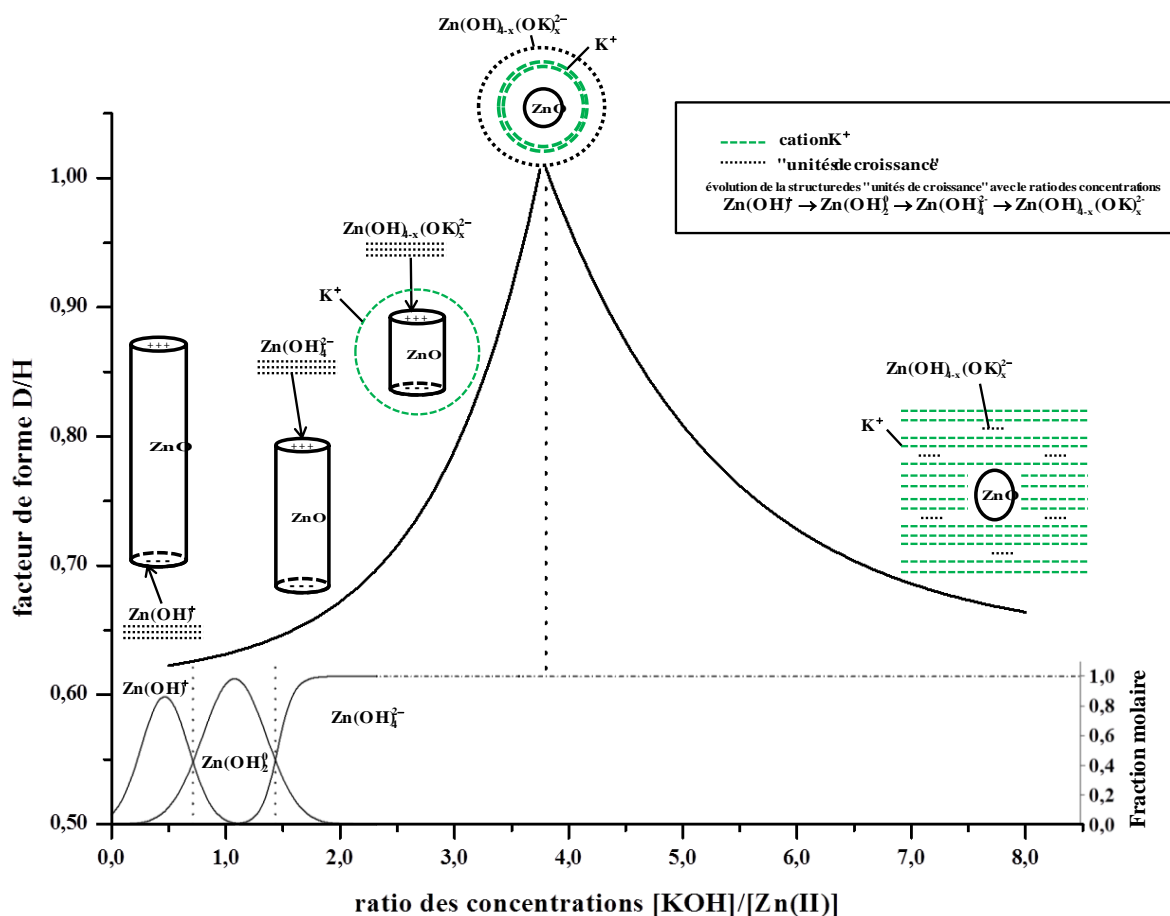


Figure 73: Mécanisme illustrant l'évolution de la nanostructure des particules de ZnO en fonction du ratio des concentrations en précurseurs $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ à 400°C et sous 300bar

Un deuxième phénomène lié à la présence des cations K^+ en solution explique également la limitation de la croissance des particules de ZnO. Les cations K^+ (traits verts sur la Figure 73) en solution résultant de la dissociation de la base sont attirés près de la surface des particules de ZnO qui est chargée négativement (présence de groupements HO^-). Lorsque la concentration en KOH augmente, une couche de passivation se forme autour des particules de ZnO empêchant la diffusion des « unités de croissance » vers la surface de ces particules, limitant ainsi leur taille.

Ensuite, l'influence de la concentration en précurseur de zinc a été étudiée et, pour ce faire, le ratio des concentrations a été fixé à 4 puisqu'il a été montré que pour un tel ratio, les particules sont de morphologie sphérique et de taille proche de 20nm (Figure 73). Il a été mis en évidence précédemment que la croissance des particules de ZnO s'opère par diffusion puis déshydratation des « unités de croissance » en surface des cristaux de ZnO. Les mêmes phénomènes causant la limitation de la croissance des particules sont observés lorsque la concentration initiale en nitrate de zinc augmente. Cela s'explique par l'augmentation de la concentration en KOH en solution induite par la conservation du ratio de concentration à une valeur de 4 alors que la concentration en zinc augmente. Il existe une valeur de concentration $[Zn(II)]$ dite critique pour laquelle les particules sont sphériques et de taille 20nm. Au-delà de cette valeur de concentration critique ($\approx 65mM$), l'augmentation de la taille des particules est observée (Figure 74). Cette augmentation de la taille des cristaux de ZnO est attribuée, d'une part, à une croissance par attachement orienté (OA) et, d'autre part, à la modification du mécanisme de croissance par diffusion des espèces $Zn(OH)_{4-x}(OK)_x^{2-}$, présenté précédemment, en présence d'un excès de KOH. La croissance selon les directions $[0001]$ et $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ est limitée par la présence des groupements KO^- en surface des particules, ce qui force la croissance selon la direction $[000\bar{1}]$ (les directions $[0001]$ et $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ présentent les vitesses de croissance les plus élevées de par les fortes énergies de surface sur les faces (0001) et $\{01\bar{1}0\}$ alors que $[000\bar{1}]$ présente la vitesse de croissance la plus faible en l'absence de KOH).

Ainsi, pour l'effet du ratio des concentrations ainsi que pour l'effet de la concentration en zinc $[Zn(II)]$, l'évolution des tailles de particules et des facteurs de forme a été expliquée. Quatre mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer les évolutions de tailles et de morphologies des particules de ZnO observées dans cette étude (Figure 73 et Figure 74).

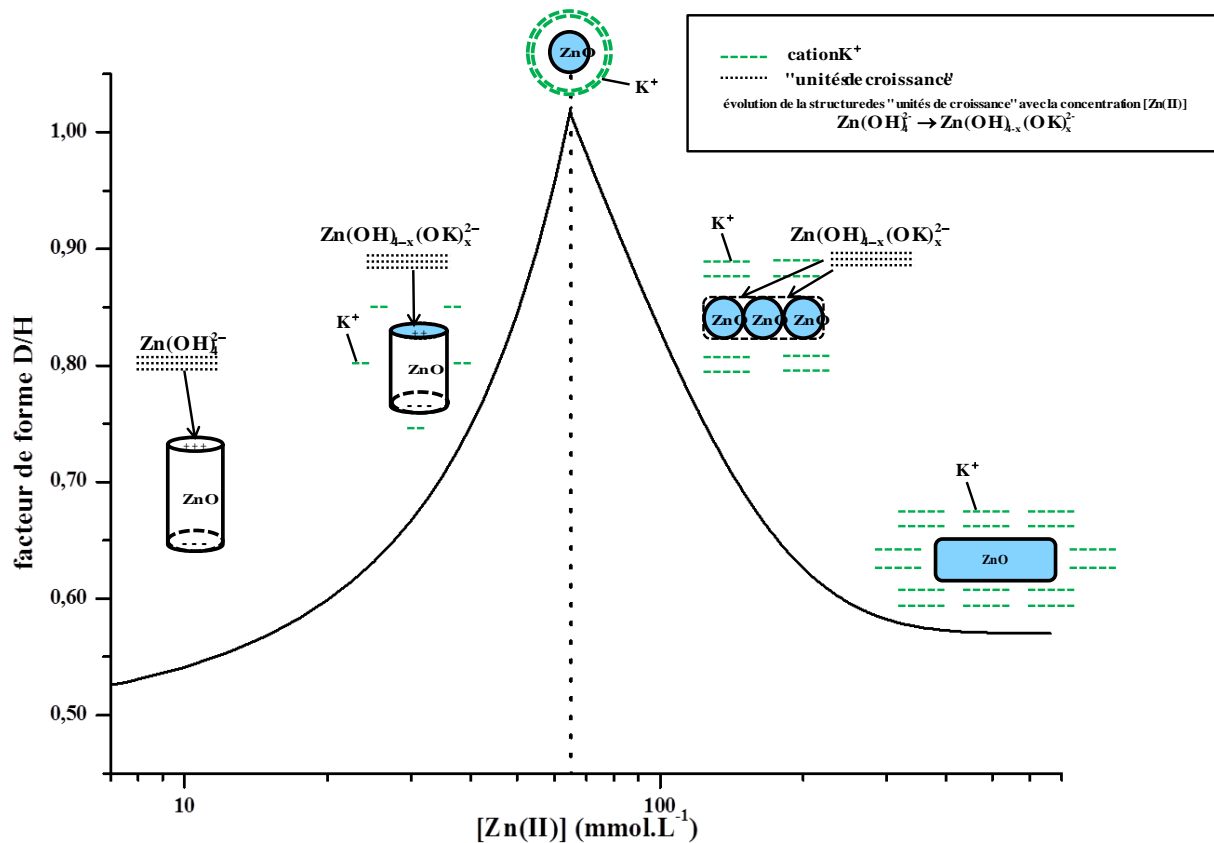


Figure 74: Mécanisme illustrant l'évolution de la nanostructure des particules de ZnO en fonction de la concentration en précurseur de zinc à 400°C et sous 300bar ; l'axe des abscisses est tracé en échelle logarithmique

Il a également été possible d'identifier la zone de réaction dans le réacteur grâce au modèle numérique et une corrélation entre le profil de vitesse de réaction turbulente et la morphologie des particules a été mise en évidence (Figure 75). Ainsi, les expériences pour lesquelles la simulation a révélé une valeur maximale de la vitesse de réaction turbulente proche de $0,4 \text{ kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ présentent des particules en forme de bâtonnets. Par contre, lorsque cette valeur est supérieure à $0,8 \text{ kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, des grains quasi-sphériques (ou sphériques) sont observés.

Par la suite, l'influence des conditions hydrodynamiques propres au dispositif a été étudiée. Il en ressort qu'une augmentation du temps de séjour jusqu'à 22 secondes favorise une croissance anisotrope des particules avec la formation de bâtonnets. Cependant, une diminution du temps de séjour en-dessous de 11 secondes ne permet pas de réduire la taille des particules en deçà de 20nm. Une modification de l'un des débits favorise la croissance et/ou l'anisotropie des cristaux. Ces résultats ont été corrélés avec la simulation numérique.

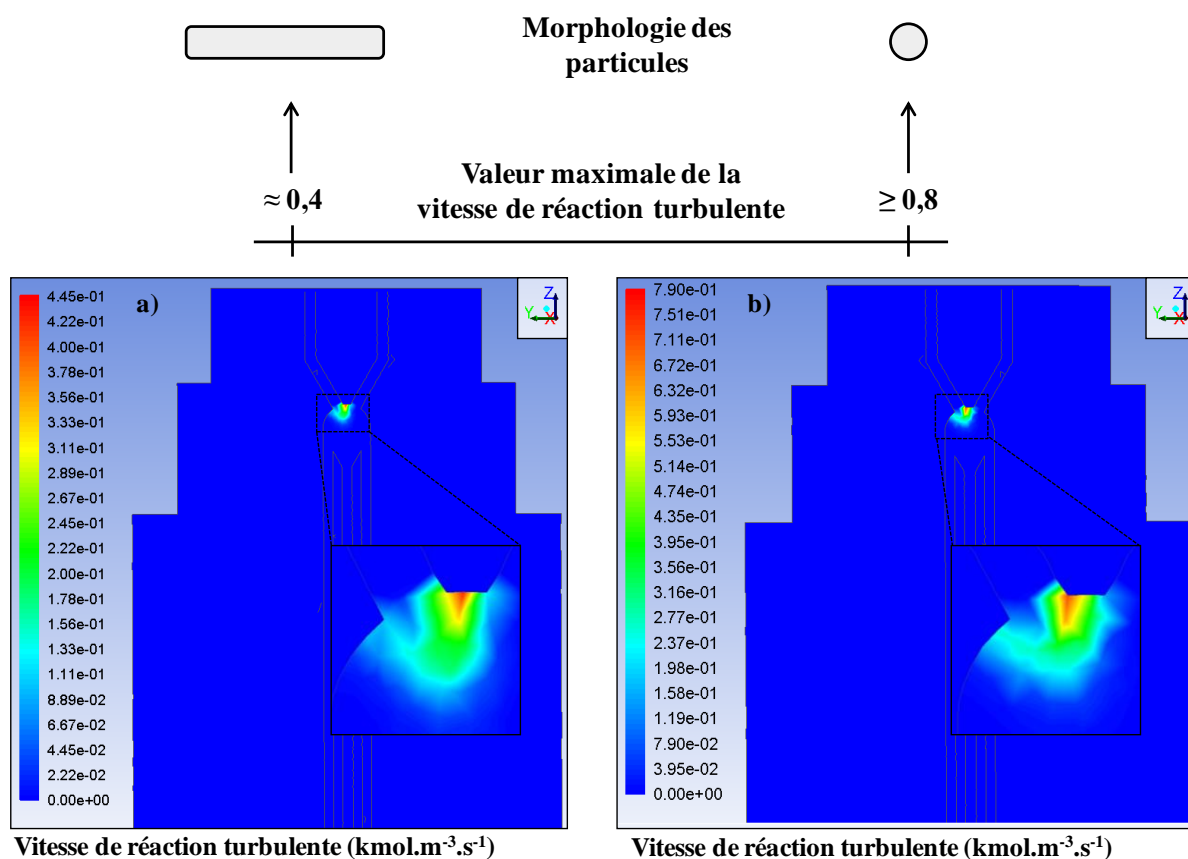


Figure 75: Corrélation entre les résultats de simulation numérique et les résultats expérimentaux (DRX+MET) pour une pression de 300bar et une température de mi-réacteur de 400°C

Enfin, l'influence de la nature chimique des précurseurs sur la nanostructure des poudres a été déterminée. Cette étude a montré que l'utilisation de bases fortes telles que KOH ou NaOH ne change pas considérablement la morphologie ni la taille des particules lorsque le précurseur métallique est modifié. En revanche, l'utilisation de LiOH rend la compréhension des mécanismes complexes puisqu'un nouveau phénomène entre en considération : l'intégration de lithium dans la structure de par son rayon ionique proche de celui du zinc ($0,73\text{\AA}$ pour Li^+ contre $0,74\text{\AA}$ pour Zn^{2+}). Ce phénomène se produit soit par substitution du zinc, soit par intégration en site interstitiel (*Dem'yanets, 2002*). Il a déjà été montré dans le cas de la synthèse de nanotubes de TiO_2 (*Zanganeh, 2011*) ou de nanocubes de CeO_2 (*Kepenekçi, 2011*) que l'ajout d'hydroxydes de métaux alcalins (KOH, NaOH ou LiOH) modifie fortement la création de ces nanostructures et que l'hydroxyde de lithium a un comportement très différent de celui des deux autres bases (*Sikhwivhilu, 2009*). Une étude plus étendue sur l'effet de chacune des bases en fonction de leur concentration doit être envisagée afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance de ZnO en conditions hydrothermales.

Afin d'améliorer le modèle numérique proposé, la prise en compte des vitesses réelles de germination et de croissance en conditions supercritiques est envisageable. Pour cela, la

solubilité de ZnO dans les conditions du milieu de synthèse en continu (pH basique et présence d'ions spectateurs tels que NO_3^-) doit être mesurée. Ainsi, une méthodologie pour la détermination du produit de solubilité de ZnO à 400°C et sous 300bar est proposée dans le chapitre suivant. Pour mener cette étude, un réacteur Batch permettant des prélèvements de solution est utilisé et la concentration en zinc dissout dans la solution est déterminée par analyse ICP-AES (*inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*). Une fois cette grandeur déterminée, il est alors possible d'estimer plus précisément la vitesse de germination grâce aux équations de la théorie classique de la germination.

CHAPITRE III :

**Détermination de données thermocinétiques
concernant la précipitation de ZnO
en milieu SCW**

Chapitre 3 : Détermination de données thermocinétiques concernant la précipitation de ZnO en milieu SCW

Dans cette étude, les limites du modèle de simulation CFD de formation des particules de ZnO en milieu SCW ont été abordées au chapitre précédent. Afin de remédier aux incertitudes de prédiction en termes de tailles et de morphologies, des valeurs expérimentales de solubilité des nanoparticules de ZnO en milieu eau supercritique sont nécessaires. Celles-ci permettront de déterminer des valeurs de constante de solubilité K_{sp} , du degré de sursaturation S puis de vitesses de germination r_n et de croissance G (notée \dot{n}_0 et G_V dans le modèle de simulation numérique, respectivement). Pour ce faire, une méthodologie pour déterminer la solubilité de ZnO a été établie. Le choix de la technique pour évaluer les faibles concentrations en zinc en solution s'est porté sur l'analyse ICP-AES (*Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy*). Le dispositif continu décrit au chapitre précédent ne permet pas d'effectuer de tels prélèvements en cours d'expériences. Ainsi, les informations seront collectées à l'aide d'un réacteur fermé permettant de reproduire les conditions (T, P et concentrations des espèces en solution) de la synthèse en continu. Des prélèvements *in situ* d'une suspension en conditions supercritiques seront analysés et la quantité de zinc dissout en solution sera assimilée à la solubilité. Ce dispositif sera décrit dans ce chapitre ainsi que la méthodologie de prélèvement. L'évolution de la solubilité de ZnO dans différents milieux et pour différentes conditions de température et de pression est présentée après un bref rappel sur les phénomènes de précipitation. Ces résultats ont permis d'estimer des valeurs de vitesse de germination et de croissance de ZnO en milieu eau supercritique.

III.1. Généralités sur la précipitation

Cette partie s'intéresse aux principes qui régissent la précipitation de particules en solution et, plus particulièrement, la formation de cristaux de ZnO. Les relations thermodynamiques qui relient la solubilité à la sursaturation, force motrice de la cristallisation, seront présentées ainsi que des notions de base relatives à la germination et à la croissance. Enfin, des lois cinétiques seront abordées en se basant sur des modèles préexistants.

III.1.1. La solubilité

Il existe un équilibre thermodynamique lorsqu'un cristal est en suspension dans une solution contenant ces ions constitutifs. Cet équilibre est appelé équilibre de précipitation et

est caractérisé par une constante d'équilibre K_{sp} qui est fonction de la température et de la pression. La quantité de soluté dissout est appelée solubilité, notée c_e . Un état métastable peut ainsi être défini, dans lequel la cristallisation n'apparaît qu'au bout d'un temps extrêmement long ou suite à une perturbation du système. Au-delà de cette zone de métastabilité, la formation spontanée de nucléi est observée. La Figure 76 montre le cas général où les cristaux voient leur solubilité augmenter avec la température. Cependant, pour certains matériaux, la solubilité peut décroître avec la température (*e.g.* CaCO_3 ...). Ce phénomène est lié à l'enthalpie de dissolution du cristal : réaction endo- ou exothermique.

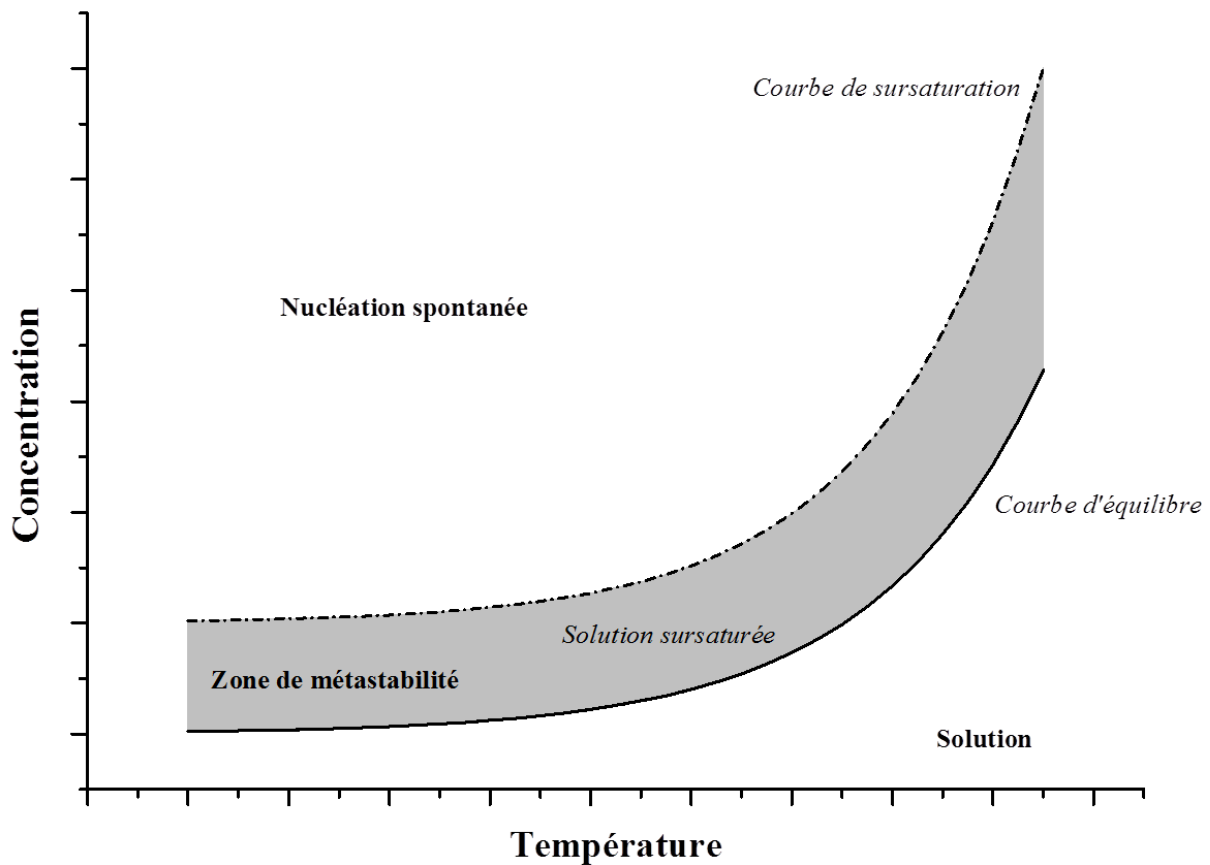


Figure 76: Courbes d'équilibre et de sursaturation pour des cristaux dont la solubilité augmente avec la température

Pour la réaction suivante :



Le produit de solubilité K_{sp} s'écrit sous la forme :

$$K_{sp} = (a_{A^{\alpha+}})_{eq}^m \cdot (a_{B^{\beta-}})_{eq}^n = \gamma^{m+n} [A^{\alpha+}]_{eq}^m \cdot [B^{\beta-}]_{eq}^n \quad (\text{Eq. III-2})$$

Où $(a_{A^{\alpha+}})_{eq}$ et $(a_{B^{\beta-}})_{eq}$ sont les activités des espèces $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta-}$ à l'équilibre, γ le coefficient d'activité des espèces $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta-}$ en solution et $[A^{\alpha+}]_{eq}$ et $[B^{\beta-}]_{eq}$ sont les concentrations des espèces A et B à l'équilibre.

La solubilité de ce cristal s'exprime ainsi :

$$c_e = \frac{(a_{A^{\alpha+}})_{eq}}{m} = \frac{(a_{B^{\beta-}})_{eq}}{n} \quad (\text{Eq. III-3})$$

Or la loi de Van't Hoff pour la dissolution du cristal $A_mB_n(s)$ s'écrit :

$$\frac{d \ln(K_{sp})}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} = \frac{m+n}{c_e} \frac{dc_e}{dT} \quad (\text{Eq. III-4})$$

Ainsi, la solubilité est sensible au signe de l'enthalpie de dissolution. Un cristal pour lequel la réaction de dissolution est endothermique verra sa solubilité augmenter avec la température et inversement si la réaction de dissolution est exothermique.

La solubilité est également liée à la taille des particules. En effet, différents auteurs, dont Ostwald, ont étudié la relation qui existe entre la solubilité des particules et la taille de ces dernières (*Ostwald, 1900; Freundlich, 1909; Knapp, 1922; Letellier, 2007; Mihranyan, 2007; Mudunkotuwa, 2011; David, 2012; Kaptay, 2012*). Cependant, la relation la plus utilisée liant la solubilité et la taille des particules est connue sous le nom de relation d'Ostwald-Freundlich et s'écrit :

$$\ln\left(\frac{c_e}{c_{e,bulk}}\right) = \frac{4\gamma V_m}{RTd} \quad (\text{Eq. III-5})$$

Avec $c_{e,bulk}$ la solubilité d'un massif du même matériau que les particules étudiées, γ l'énergie libre de surface (en mJ.m^{-2}), V_m le volume molaire (en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (en $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (en K) et d le diamètre des particules (en m).

De plus, Mudunkotuwa a montré que la solubilité des nanoparticules de ZnO est reliée au produit de solubilité K_{sp} par la relation (*Mudunkotuwa, 2011*) :

$$c_e = \left[\frac{K_{sp}}{4}\right]^{1/3} \quad (\text{Eq. III-6})$$

d'où la relation entre le produit de solubilité K_{sp} et la taille des particules :

$$\ln K_{sp} = \ln K_{sp}^{bulk} + \frac{12\gamma V_m}{RTd} \quad (\text{Eq. III-7})$$

Cependant ces relations ont été établies en considérant la dissociation de ZnO en Zn^{2+} , valable uniquement en milieu acide ($\text{pH} < 6$ jusqu'à 150°C (Bénézeth, 2002)).

Maintenant que le lien entre la solubilité c_e et le produit de solubilité K_{sp} a été montré, la force motrice de la réaction de cristallisation doit être expliquée.

III.1.2. La sursaturation et force motrice

La force motrice de la cristallisation, notée $\Delta\mu$, est la différence entre les potentiels chimiques μ d'une molécule du cristal dans les phases mères sursaturée et saturée respectivement telle que :

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{a}{a_{eq}} \right) \quad (\text{Eq. III-8})$$

Avec k_B la constante de Boltzman ($=1,38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$), a l'activité de l'espèce en solution sursaturée et a_{eq} l'activité de la même espèce dans la solution saturée.

La relation la plus utilisée définissant la sursaturation est **la sursaturation absolue s** :

$$s = a - a_{eq} \quad (\text{Eq. III-9})$$

D'autres expressions existent telles que le **degré de sursaturation noté S** et égal à a/a_{eq} ou encore **la sursaturation relative notée σ** et égale à $(a - a_{eq})/a_{eq} = S - 1$.

Dans le cas du cristal $A_mB_{n(s)}$ qui se dissocie en m cations $A^{\alpha+}$ et n anions $B^{\beta-}$, la force motrice s'écrit sous la forme :

$$\Delta\mu = m\Delta\mu_A + n\Delta\mu_B = (m + n) k_B T \ln \left(\frac{(a_{A^{\alpha+}})^m \cdot (a_{B^{\beta-}})^n}{(a_{A^{\alpha+}})_{eq}^m \cdot (a_{B^{\beta-}})_{eq}^n} \right) \quad (\text{Eq. III-10})$$

Ainsi, la sursaturation peut prendre différentes formes :

- degré de sursaturation $S = \frac{(a_{A^{\alpha+}})^m \cdot (a_{B^{\beta-}})^n}{K_{sp}} = \gamma \left(\frac{[A^{\alpha+}]^m \cdot [B^{\beta-}]^n}{K_{sp}} \right)$ (Eq. III-11)

- sursaturation relative $\sigma = \frac{(a_{A^{\alpha+}})^m \cdot (a_{B^{\beta-}})^n}{K_{sp}} - 1 = \gamma \left(\frac{[A^{\alpha+}]^m \cdot [B^{\beta-}]^n}{K_{sp}} \right) - 1$ (Eq. III-12)

- sursaturation absolue $s = [(a_{A^{\alpha+}})^m \cdot (a_{B^{\beta-}})^n] - K_{sp} = \gamma([A^{\alpha+}]^m \cdot [B^{\beta-}]^n) - K_{sp}$ (Eq. III-13)

III.1.3. La germination et la croissance

A l'établissement d'une solution saturée, des cristaux apparaissent après un certain temps de latence, appelé temps d'induction. Ce temps d'induction est dépendant des vitesses de germination et de croissance et s'exprime comme la somme du temps de germination et du temps de croissance tel que :

$$t_{\text{induction}} = t_{\text{germination}} + t_{\text{croissance}} \quad (\text{Eq. III-14})$$

L'étape de germination est la plus importante au cours de la précipitation puisque elle détermine le nombre et la taille des cristaux formés. Il existe deux grands types de germination : primaire et secondaire. La germination primaire consiste en l'apparition de nucléi en l'absence de tout cristal préalablement formé alors que la germination secondaire concerne la formation de germes en présence de cristaux. Deux types de germination primaire sont connus : homogène et hétérogène. La germination primaire homogène considère l'apparition spontanée de cristaux en l'absence de surface solide. Par contre, la germination primaire hétérogène consiste en l'apparition catalysée de cristaux par une surface (impureté ou paroi du conteneur). Afin de simplifier la problématique de cette étude, seule la germination primaire homogène va être étudiée.

Selon la théorie classique de la germination (*Volmer, 1926; Becker, 1935; Zel'dovich, 1943; Kashchiev, 1969; Katz, 1977*), la vitesse de germination homogène r_n (notée \dot{n}_0 en simulation numérique) est décrite par une loi d'Arrhénius et est fonction de l'enthalpie libre critique ΔG_{crit} nécessaire pour former un germe de taille égale à la taille critique L_{crit} :

$$r_n = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{crit}}}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. III-15})$$

Avec A le coefficient cinétique en $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, k_B la constante de Boltzman ($= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température en K. Cependant, ΔG se décompose en deux termes de création d'un volume et d'une surface tels que (dans le cas d'un germe de forme sphérique) :

$$\Delta G = -\frac{4\pi L^3}{3V_m} k_B T \ln S + 4\pi L^2 \gamma \quad (\text{Eq. III-16})$$

Où L est la taille du germe (rayon en m), V_m est le volume molaire ($V_m = M_s / (\rho_s \mathcal{N}_a)$ en m^3) et γ est la tension de surface (en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) entre le nucléi et le liquide. M_s , ρ_s et \mathcal{N}_a correspondent respectivement à la masse molaire du solide (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), sa masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) et au nombre d'Avogadro ($= 6,02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$).

$$\text{Le rayon critique } L_{\text{crit}} \text{ s'écrit : } L_{\text{crit}} = \frac{2V_m \gamma}{k_B T \ln S} \quad (\text{Eq. III-17})$$

Soit :

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(k_B T \ln S)^2} = \frac{1}{3} (4\pi L_{\text{crit}}^2 \gamma) \quad (\text{Eq. III-18})$$

D'où une vitesse de germination primaire homogène :

$$r_n = A. \exp \left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2} \right) \quad (\text{Eq. III-19})$$

Ainsi, trois grandeurs influencent la vitesse de germination : la température, la tension de surface et le degré de sursaturation. En fait, la sursaturation gouverne la germination puisque tant que $S > 1$ des nucléi vont se former. Dès lors que les concentrations en espèces ioniques deviennent égales à leurs valeurs d'équilibre, alors l'équilibre de dissociation du solide est atteint et la précipitation s'arrête. Enfin, la croissance a lieu lorsque les nucléi ont atteint une taille critique, tout en conservant une solution sursaturée. Le mécanisme de croissance est composé de deux étapes, à savoir **la diffusion** « d'unités de croissance » vers la surface du germe et **la réaction de surface** (ou intégration « d'unités de croissance »). Plus précisément, la croissance commence par le transport de matière vers la surface du germe par diffusion suivie de l'intégration au réseau cristallin. Ainsi, la croissance peut être limitée par l'un ou l'autre de ces phénomènes et on parlera alors de croissance limitée par la diffusion (*Ostwald, 1900; Lifshitz, 1961; Wagner, 1961*) ou de croissance limitée par la réaction de surface (*Du, 2005*). Certains matériaux, comme ZnO, présentent des cristaux dont les faces ont des énergies de surfaces différentes. La vitesse de réaction de surface va donc être influencée par ces différences d'énergie de surface (*Schröer, 1994; Wander, 2000b; Wander, 2000a; Demianets, 2001; Wander, 2001; Dem'yanets, 2002; He, 2013*). La vitesse de croissance sera donc différente selon les faces du cristal. Ce point a été indirectement observé dans le chapitre précédent. D'autres facteurs influencent la croissance comme par exemple la nature du solvant, la température ou encore la taille des particules. Différentes études ont mis en évidence que la nature du solvant a une influence sur la croissance de par sa tension superficielle, sa viscosité ou encore sa constante diélectrique (*Popovych, 1981; Barthel, 1994; Kalidas, 2000; Hu, 2003*). La constante de vitesse évolue en fonction de la température selon une loi d'Arrhénius. Enfin, l'évolution de la croissance en fonction de la taille des particules s'exprime par la relation de Gibbs-Thomson qui est basée sur la différence de solubilité des

particules en fonction de leurs tailles (*Ostwald, 1900*). L'expression générale de la vitesse de croissance G (notée G_v en simulation numérique) en fonction de la sursaturation absolue est la suivante :

$$G = k_g \cdot s^g \quad (\text{Eq. III-20})$$

où g est l'ordre de la vitesse de croissance et k_g la constante de vitesse de croissance.

Sans mesure *in situ*, il n'est pas possible de déterminer les valeurs de g et k_g dans l'expression de la vitesse de croissance. Il en est de même pour la valeur de A dans la vitesse de germination. De plus, il est difficile de donner une valeur à la tension superficielle γ car cette grandeur est souvent considérée nulle dans le cas des fluides supercritiques (*Chehroudi, 2006*). Cependant, en se basant sur le bilan de population, il est possible d'estimer les vitesses de germination et de croissance des particules. Pour cela, il faut connaître la distribution en nombre des tailles de particules. Ainsi, une suspension dont la taille des particules est comprise entre L et $L+dL$ est considérée. La fonction de distribution en nombre des particules $\Psi(L)$ dans le cas d'un cristalliseur ouvert agité s'exprime :

$$\frac{d(V \Psi(L))}{dt} + Q_S \Psi(L) + V r_{Br} + \frac{d(V G \Psi(L))}{dL} = Q_E \Psi_E + V r_{Ag} + V r_n \delta(L - L^*) \quad (\text{Eq. III-21})$$

Où $d(V \Psi(L))/dt$ est le terme d'accumulation, $Q_E \Psi_E$ et $Q_S \Psi(L)$ les nombres de particules en entrée et en sortie, $V r_{Ag}$ et $V r_{Br}$ les termes d'agglomération et de brisure (*breakage*), $d(V G \Psi(L))/dL$ le terme de croissance et $V r_n \delta(L - L^*)$ le terme de germination.

Il est possible d'extrapoler ce modèle au cas du réacteur continu utilisé dans cette étude en formulant les hypothèses suivantes :

- Pas d'agglomération ni de brisure (*breakage*)
- Vitesse de croissance indépendante des classes de taille de la distribution
- Pas d'évolution de la distribution en fonction du temps (procédés continus)
- Régime permanent (le débit d'entrée est égal au débit de sortie)

Alors la fonction de distribution en nombre des particules $\Psi(L)$ s'exprime :

$$G \frac{d(\Psi(L))}{dL} = \frac{Q}{V} \Psi(L) + r_n \delta(L - L^*) \quad (\text{Eq. III-22})$$

La solution de l'équation différentielle Eq. III-22 s'écrit :

$$\Psi(L) = \frac{r_n}{G} \exp\left(-\frac{L Q}{G V}\right) \quad (\text{Eq. III-23})$$

Ainsi, en traçant $\ln \Psi(L) = f(L)$, il est possible d'avoir accès aux valeurs de vitesse de germination r_n et de croissance G . La pente est donc égale à $Q/(G.V)$ avec Q le débit, V le volume de suspension et l'ordonnée à l'origine correspond au rapport des deux vitesses r_n/G . Cette méthode permet d'estimer les deux vitesses.

Ainsi, deux méthodes différentes pour la détermination des vitesses ont été présentées, le paragraphe suivant concerne les études qui ont été publiées à propos de la germination et de la croissance de nanoparticules en milieu solvothermal.

III.2. Lois de germination et de croissance de nanoparticules à base métallique en conditions solvothermales sous- et supercritiques

Très peu de travaux sur la détermination des vitesses de germination et de croissance de nano-oxydes métalliques en eau supercritique sont disponibles dans la littérature. Par conséquent, des études sur la précipitation de ZnO en conditions solvothermales sous- et supercritiques sont détaillées dans ce paragraphe. De plus, les mécanismes de germination et de croissance de matériaux tels que ZnS, CeO₂, SnO₂, NaCl, FeCl₂ ou encore SrCl₂ ont été étudiés et peuvent donner des informations enrichissantes dans le cadre de cette étude.

III.2.1. En condition sous-critique

III.2.1.1. Vitesse de germination de ZnO

Quelques auteurs ont étudié la précipitation de ZnO à partir du système ZnCl₂-base (NaOH ou LiOH)-éthanol et ont déterminé des valeurs de vitesse de germination (*Segets, 2009; Vega-Poot, 2010*). *Segets et al.* ont déterminé une valeur de $3,35.10^{25} \text{ m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ avec LiOH alors que *Vega-Poot et al.* ont révélé que la vitesse de germination dans ce milieu est de l'ordre de $10^{16} - 10^{17} \text{ m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour le système ZnCl₂-NaOH-éthanol (avec une faible quantité d'eau). Ces derniers ont également montré que la vitesse de germination est dépendante de la concentration en eau et en précurseurs. Ces auteurs se sont basés sur la théorie classique de la germination pour ces travaux même si certaines études ont mis en évidence des différences entre les prédictions par cette théorie et les résultats expérimentaux pour la formation de nanoparticules colloïdales (*Peng, 1998; Talapin, 2001; Gebauer, 2008; Erdemir, 2009; Peng,*

2009; Rempel, 2009). Par exemple, un processus de germination en deux étapes comprenant la formation de clusters d'espèces solubles puis la précipitation de structures ordonnées a été proposé pour expliquer les lacunes de la théorie classique (Erdemir, 2009) comme le montre la Figure 77. La différence d'ordre de grandeur pour les vitesses de germination présentées dans ces études est probablement due à la méthode de détermination, au changement du contre-ion de la base (Na^+ et Li^+) et à la variation de la force ionique. En effet, dans un cas la vitesse de germination a été déterminée par diffusion Hyper-Rayleigh (méthode HRS *Hyper-Rayleigh Scattering*, évolution de l'hyperpolarisabilité des particules avec leur taille) (Segets, 2009), et dans le second par spectrophotométrie UV-Visible (évolution de l'absorbance de la suspension de nanoparticules lors de la croissance de celles-ci) (Vega-Poot, 2010).

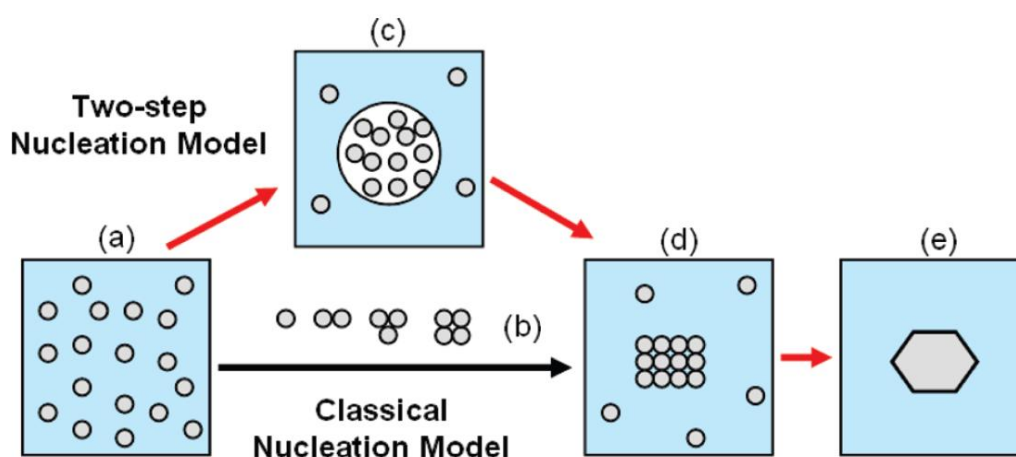


Figure 77: Mécanismes en 1 (théorie classique de la germination) ou 2 étape(s) (modèle proposé par Erdemir *et al.*) de formation de nanoparticules cristallisées ; a) solution sursaturée, b) clusters organisés de solutés (tailles inférieures à la taille critique nécessaire pour la précipitation), c) cluster non-organisé de soluté, d) nucléus cristallisé et d) cristal solide (Erdemir, 2009)

III.2.1.2. Vitesse de croissance de ZnO par diffusion

D'autres études portant sur la cinétique de croissance des nanoparticules de ZnO préparées par hydrolyse de l'acétate de zinc avec NaOH en milieu isopropanol en présence ou non d'un agent d'encapsulation (la Polyvinylpyrrolidone, PVP) ont été menées (Viswanatha, 2006; Viswanatha, 2007a; Viswanatha, 2007b; Viswanatha, 2007c; Santra, 2010). Les évolutions de taille et de distribution de tailles des nanoparticules de ZnO en fonction du temps ont été suivies par diffusion des rayons X aux bas-angles (SAXS pour *Small Angle X-Ray Scattering*) ainsi que par spectroscopie d'absorption UV. L'influence de la concentration des différents précurseurs sur la taille et la distribution de tailles des particules a été étudiée et des mécanismes de croissance de particules sont proposés (Viswanatha, 2007b; Santra, 2010). En comparant ces résultats aux lois existantes (Ostwald, 1900; Lifshitz, 1961; Wagner, 1961), les auteurs ont mis en évidence que la croissance des nanoparticules de ZnO dans ces conditions

est un mécanisme pas seulement contrôlé par la diffusion des espèces en solution (théorie LSW Lifshitz-Slyozov-Wagner (*Lifshitz, 1961; Wagner, 1961*), ni par les réactions de surface (*Du, 2005*). Il s'agit d'un mécanisme intermédiaire. Ce phénomène modifie donc la prise en compte de la croissance des particules puisque l'évolution du diamètre moyen D (particules considérées sphériques) en fonction du temps t ne peut pas être approchée uniquement par une loi de puissance du type $D^x - D_0^x = kt$ (avec D_0 le diamètre initial des particules et x un nombre sans dimension) où $x = 2$ dans le cas de la croissance contrôlée par les réactions de surface (*Du, 2005*), et $x = 3$ pour la croissance contrôlée par la diffusion (*Lifshitz, 1961; Wagner, 1961*). Les valeurs de x calculées dans ces études indiquent que la vitesse de croissance des particules est inférieure à cette même vitesse dans le cas où les phénomènes de diffusion gouvernent la croissance. Cette diminution de la vitesse de croissance des particules s'explique par la formation d'une couche passivante composée d'ions Na^+ autour des particules de ZnO chargées négativement causée par la présence de groupements hydroxyles en surface de ces dernières (*Viswanatha, 2007b*). En présence d'agent d'encapsulation comme le PVP, la loi qui décrit la croissance des particules en fonction du temps est $(D - D_0)^x = kt$ avec x variant entre 1,58 et 2,76 (*Viswanatha, 2006*).

III.2.1.3. Vitesse de croissance de nanoparticules par attachement orienté (OA)

Un autre mécanisme de croissance de nanoparticules de ZnO en milieu méthanol et en présence de base (KOH à 0,03M) a été proposé par Pacholski *et al.*, il s'agit de l'attachement orienté (OA, *Oriented Attachment*) (*Pacholski, 2002*). Ce mécanisme consiste en l'auto-assemblage de clusters cristallisés de 5nm sous forme de bâtonnets. L'assemblage se fait par contact entre les différentes surfaces des cristaux qui mettent en commun leurs plans atomiques (Figure 78a-c). Ce processus permet de minimiser les énergies de surface par rapport à des nanoparticules isolées. Une fois que les particules se sont agglomérées de façon à devenir un monocristal (Figure 78d), les espèces solubles en solution diffusent afin de former une particule de diamètre homogène comme montré sur la Figure 78e. Ce mécanisme a été observé expérimentalement dans cette étude (paragraphe II.3.2.2., page 116) mais peut également prendre place dans la formation d'autres nanoparticules d'oxydes métalliques comme TiO_2 (*Penn, 1999*).

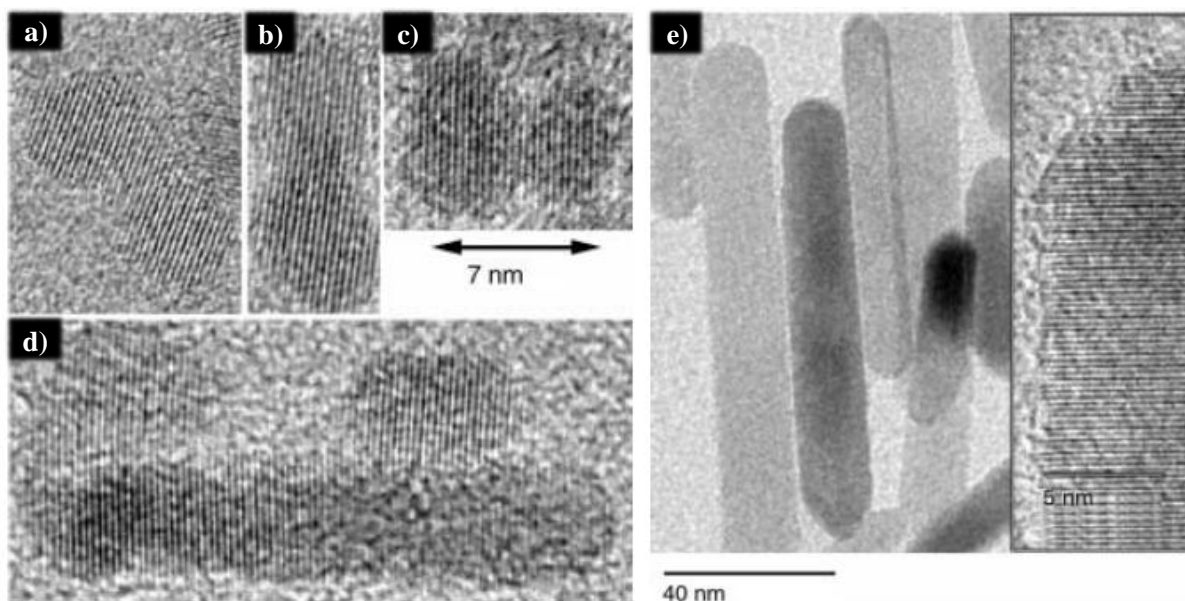


Figure 78: Illustration du phénomène d'attachement orienté (OA) pour la formation de bâtonnets de ZnO en milieu méthanol et en présence de KOH (Pacholski, 2002), a-c) attachement orienté de particules individuelles et mise en commun de plans cristallographiques, d) formation de bâtonnets dont la largeur est égale au diamètre des particules individuelles, e) bâtonnets monocristallins de largeurs homogènes

Par ailleurs, un mécanisme exclusif d'OA en plusieurs étapes a été observé pour la croissance hydrothermale de ZnS en présence de NaOH 4M (Zhang, 2006). Ce mécanisme, présenté en Figure 79, est rendu possible par l'adsorption des ions Na^+ et HO^- en surface des cristaux limitant la croissance par diffusion du soluté en solution. Chaque étape de croissance présentée sur la Figure 79 se compose de deux phases : la diffusion des monomères (nanoparticules élémentaires) et l'attachement par désorption des espèces (NaOH) en surface des monomères. L'énergie d'activation globale du processus d'OA est déterminée par la diffusion des monomères en solution et non par l'attachement de ces derniers. Ainsi, la nature de la solution a une forte influence sur la valeur de l'énergie d'activation (Zhang, 2006).

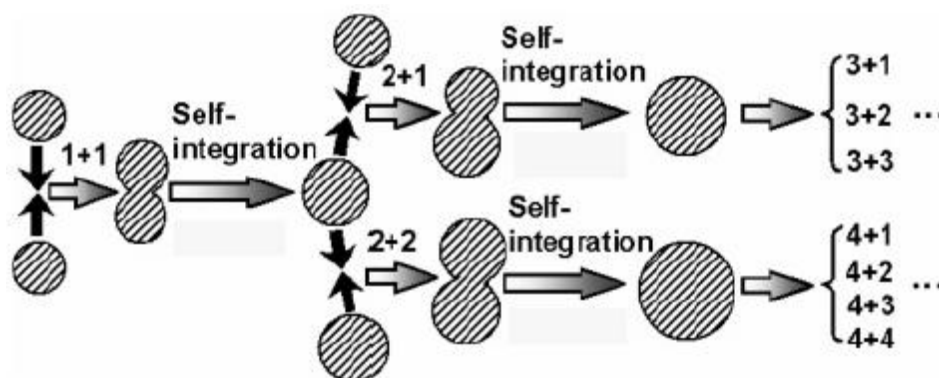


Figure 79: Schéma du mécanisme exclusif d'attachement orienté (OA) en plusieurs étapes observé par Zhang *et al.* pour la croissance hydrothermale de ZnS en milieu NaOH 4M (Zhang, 2006)

III.2.1.4. vitesse de croissance hybride OA+diffusion

Un autre mécanisme a été proposé pour la croissance de ZnS. Il met en évidence qu'aux premiers instants de la croissance, l'étape prédominante est l'OA, alors qu'à des temps plus longs, la croissance est contrôlée par diffusion des espèces en solution (Huang, 2003). La loi de vitesse de croissance des nanoparticules de ZnS correspondant à ce mécanisme est la suivante :

$$D(t) = \underbrace{\frac{D_0 (\sqrt[3]{2} k_1 t + 1)}{k_1 t + 1}}_{\text{croissance par OA}} + \underbrace{k_2 t^{1/3}}_{\substack{\text{croissance hybride} \\ \text{OA + diffusion}}} \quad (\text{Eq. III-24})$$

Le terme de « croissance hybride » correspond à un mécanisme alliant la diffusion et l'OA. Ainsi, k_1 est la constante de vitesse pour le phénomène d'OA et k_2 est la constante de vitesse hybride. Ce mécanisme a été présenté dans le cas de la croissance hydrothermale de nanoparticules de ZnS qui se présentent sous deux structures cristallographiques : la phase wurtzite (maille hexagonale semblable à celle de ZnO) et la phase sphalérite (maille cubique). La présence de défauts dans les nanoparticules de ZnS après croissance en température (140, 175, 200 ou 225°C) et en milieu aqueux s'explique par l'OA de nanoparticules primaires contenant des défauts structuraux tels que des macles et des fautes d'empilement (Penn, 1998; Huang, 2003).

Ratkovich *et al.* ont également mis en évidence la croissance de ZnO en milieu isopropanol en présence d'une base (NaOH) et d'eau par ce mécanisme hybride (Ratkovich, 2007; Ratkovich, 2009). Les auteurs démontrent qu'aux premiers instants la croissance des particules de ZnO par OA est non négligeable en estimant que 1% à 15% des particules ont subi ce mode de croissance et, ce, en fonction du surfactant utilisé (Ratkovich, 2009). La vitesse globale de croissance de ZnO est indépendante de la concentration en eau dans le milieu dans les conditions étudiées et dépend du ratio des concentrations défini comme Zn:OH. Plus ce ratio augmente, plus la vitesse de croissance des particules augmente. Enfin, les auteurs montrent également l'influence de l'ajout d'un surfactant de type acide carboxylique (acide trichloroacétique, acide tribromoacétique, acide trifluoroacétique ou encore l'acide acétique) pour promouvoir ou limiter la croissance des nanoparticules par ce mécanisme.

Une étude récente menée par Layek *et al.* apporte des éclaircissements sur les mécanismes de germination et de croissance des nanoparticules de ZnO en milieu méthanol (ou éthanol) (Layek, 2012). Les auteurs ont proposé un mécanisme en trois étapes (Figure 80) comprenant : (étape S-I) la germination de particules homogènes et bien dispersées (phénomène E1) puis leur croissance par diffusion (phénomène E2) ; (étape S-II) la coagulation interparticulaire par attachement orienté (phénomène E3) ; (étape S-III) la croissance par mûrissement d'Ostwald OR (*Ostwald Ripening*, phénomène E4). Ce mécanisme a été proposé en se basant sur des observations HRTEM (MET haute résolution) et des calculs de temps caractéristiques pour les différents événements (phénomènes E1 à E4). Ils ont conclu que la germination des particules dans ce milieu est très rapide et de l'ordre de 10^{-31} secondes alors que la croissance par diffusion a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de 10^{-10} secondes. Le processus de coagulation par OA prend le dessus sur la diffusion dès lors que la concentration en « unités de croissance » est suffisamment faible, c'est-à-dire dans une échelle de temps comprise entre 1 et 10 secondes. Le mûrissement d'Ostwald ne débute que pour des temps supérieurs à 100 secondes. L'influence de la température sur les temps caractéristiques a été observée dans cette étude. L'influence du solvant sur les vitesses de croissance par OA et OR a été étudié et a montré que ces vitesses augmentent lorsque la tension superficielle et la viscosité augmentent mais que la constante diélectrique diminue (méthanol \rightarrow éthanol) générant des particules de dimensions plus importantes (Layek, 2012). De plus, la compétition entre OA et OR comme modes de croissance est susceptible d'engendrer une modification des morphologies en fonction des différentes conditions de synthèse. Ainsi, Boppella suggère que ces mécanismes sont responsables de la formation d'anneaux et d'hémisphères de ZnO en milieu aqueux et en présence d'une base (Trizma, $(\text{HOCH}_2)_3\text{C-NH}_2$) à partir d'acétate de zinc (Boppella, 2013).

Le but de cette partie du travail de thèse est l'étude de la germination et de la croissance des nanoparticules de ZnO en milieu eau supercritique. A notre connaissance, aucun mécanisme de formation de ZnO dans ce milieu, semblable aux travaux présentés précédemment en milieu eau ou alcool (éthanol, méthanol, isopropanol...) et en conditions sous-critiques, n'a été publié. Cependant, quelques études portant sur la germination et la croissance d'autres matériaux que ZnO en milieu eau supercritique sont présentés au paragraphe suivant. Ainsi, elles permettent uniquement de donner des ordres de grandeur des vitesses de germination et de croissance en milieu supercritique mais pas d'établir de comparaison avec les résultats de notre étude.

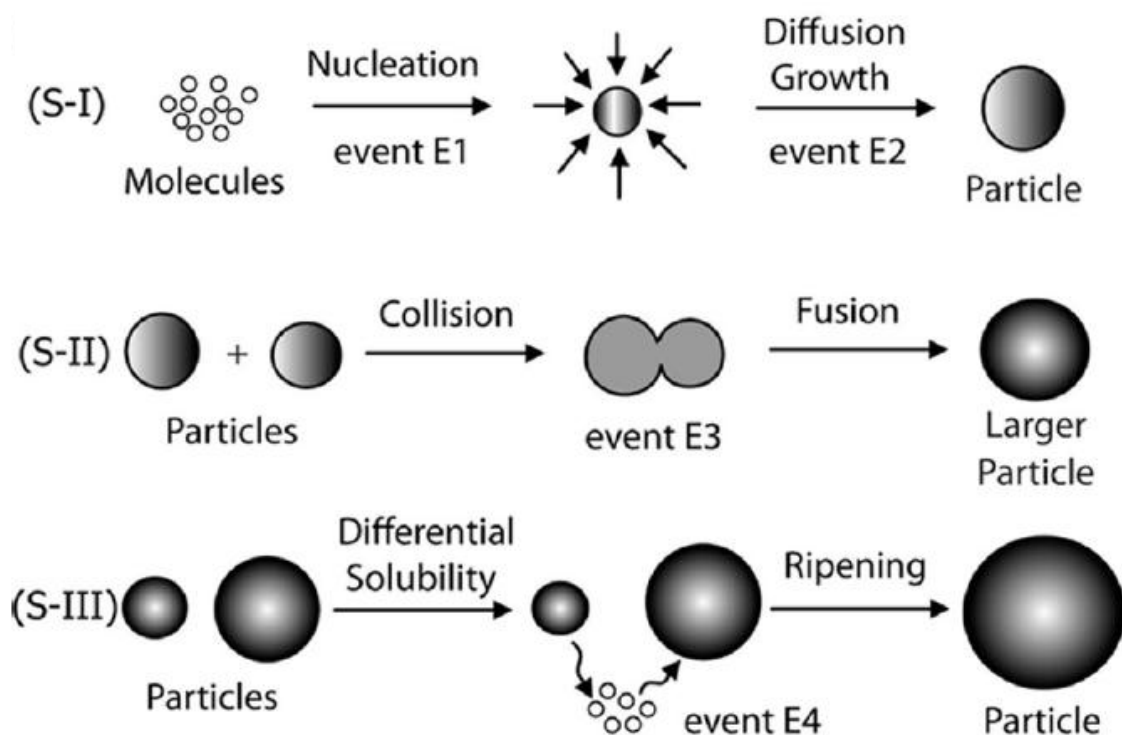


Figure 80: Mécanisme de formation en trois étapes de nanoparticules de ZnO développé par Layek ; (S-I) étape de germination et croissance par diffusion, (S-II) croissance par OA et (S-III) mûrissement d'Ostwald (OR) (Layek, 2012)

III.2.2. En milieu supercritique

La vitesse de germination de sels métalliques (SrCl_2 , FeCl_2 et NaCl) en milieu eau supercritique a été déterminée par la méthode de Dynamique Moléculaire (MD, *Molecular Dynamics*) (Lümmen, 2007; Lümmen, 2008b; Lümmen, 2008a; Nahtigal, 2008; Svishchev, 2008; Svishchev, 2011). Les auteurs se sont intéressés à l'étude de ces matériaux afin de comprendre les phénomènes de transport par fluides hydrothermaux des minerais à l'intérieur de la croûte terrestre. La vitesse de germination déterminée par cette méthode, pour des températures comprises entre 400°C et 800°C avec un fluide dont la masse volumique évolue entre $0,17$ et $0,34\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, est de l'ordre de $10^{28}\text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (Svishchev, 2011) (de 10^{35} à $10^{37}\text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ selon la méthode de calcul employée (Lümmen, 2008b)). Une évolution de la vitesse de germination d'environ un ordre de grandeur est observée entre NaCl et FeCl_2 et ce changement est attribué à l'augmentation de la charge du cation mais aussi de la concentration en soluté dans la solution étudiée (Svishchev, 2011). Une augmentation modérée de cette vitesse avec l'augmentation de la température et de la densité est également observée. Le processus de germination semble prendre place par formation de clusters de tailles critiques inférieures à 30 ions (14-24 ions pour NaCl et 15-30 ions pour SrCl_2 (Nahtigal, 2008; Svishchev, 2008)). L'eau joue un rôle important dans la germination des clusters ioniques

puisque une couche d'hydratation se forme autour de ceux-ci et des molécules d'eau se retrouvent emprisonnées dans leurs structures.

Le modèle de MD utilisé par Svishchev *et al.* considère des interactions électrostatiques à longues distances (potentiels de paires SPC/E) entre des molécules d'eau et des ions, ce qui permet de décrire leurs mouvements. Dans ce cas, le modèle décrivant les potentiels d'interactions est relativement simple dans le sens où les molécules d'eau sont considérées rigides et seules les interactions entre les ions Sr^{2+} (Na^+ ou Fe^{2+}) et Cl^- avec les molécules d'eau sont prises en compte. La vitesse de germination déterminée par cette méthode est fortement dépendante de la valeur des potentiels d'interactions. Ainsi, une vitesse moins élevée pourrait être attendue si le modèle tenait compte, par exemple, des réactions qui ont lieu comme la cristallisation.

Zhou *et al.* ont récemment déterminé par simulation CFD la valeur de la vitesse de germination de nanoparticules d'oxydes métalliques préparées en milieu eau supercritique. Par cette méthode et contrairement à la MD, le modèle développé prend en compte la réaction chimique ainsi que les phénomènes de germination, de croissance et d'aggrégation. Ainsi, une vitesse de germination comprise entre 10^{21} et $10^{24} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a été calculée grâce aux équations de bilan de population alors qu'une vitesse de croissance variant entre 10^{-11} et $10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a été implémentée pour évaluer son effet sur la taille et la distribution de tailles des nanoparticules (Zhou, 2013).

En se basant sur les travaux de Natter *et al.* (Natter, 2000) et à l'aide d'un dispositif expérimental permettant une étude *in situ* de diffusion des rayons X (Becker, 2010; Tyrsted, 2012b), l'équipe du Pr. Iversen a proposé plusieurs expressions pour la vitesse de croissance de nanoparticules d'oxydes métalliques (CeO_2 , SnO_2 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ou encore de la zircone yttrée...) en milieu eau supercritique (Tyrsted, 2010; Jensen, 2012; Tyrsted, 2012a) :

$$D(t) = D_0 + k (t - t_0)^N, \text{ (Becker, 2010; Tyrsted, 2010; Jensen, 2012)} \quad (\text{Eq. III-25})$$

$$D(t)^2 = D_{\max}^2 - (D_{\max}^2 - D_0^2) \cdot e^{-k(t-t_0)}, \text{ (Tyrsted, 2012a)} \quad (\text{Eq. III-26})$$

Aucune de ces études n'a montré l'existence d'un mécanisme de croissance des particules par OA comme ce qui a été établi au paragraphe précédent dans le cas de ZnO . Pour le suivi de la croissance des particules par les techniques de diffusion (SAXS, WAXS) et de diffraction de rayons X ainsi que par la méthode PDF (*Pair Distribution Function*) sur des

lignes Synchrotron, il est nécessaire de préparer des solutions concentrées de précurseurs ($> 1\text{M}$). Or, Layek *et al.* ont montré que, dans le cas de l'élaboration de ZnO en milieu éthanol pour des températures inférieures à la température critique, le temps caractéristique pour l'établissement de l'OA est de quelques secondes et dépend fortement de la concentration en « unités de croissance » en solution (Layek, 2012). Ainsi, la préparation de solutions concentrées peut inhiber le mécanisme d'OA au profit de la croissance par diffusion, expliquant pourquoi la coagulation par OA n'a jamais été mise en évidence auparavant en milieu eau supercritique.

En conclusion, des valeurs de vitesse de germination en milieu eau supercritique ont été déterminées pour différents matériaux (sels ou oxydes métalliques) par simulation numérique (MD ou CFD). Des expressions pour la vitesse de croissance de nanoparticules de différents oxydes métalliques ont également été suggérées. Cependant, à notre connaissance, aucune donnée n'est disponible dans la littérature sur les vitesses de germination et de croissance de nanoparticules de ZnO en milieu eau supercritique. C'est pour cette raison que dans la suite de ce chapitre, une méthodologie est proposée afin de déterminer ces valeurs de vitesses en milieu SCW.

III.3. Méthodologie et détermination des vitesses de germination et croissance des nanoparticules de ZnO en SCW

III.3.1. Dispositif expérimental

III.3.1.1. Description du dispositif Batch

Le dispositif utilisé est un réacteur fermé (*Batch*) en Inconel 625 dont le volume maximal intérieur est de 280mL et le volume utile est de 200mL (Figure 76). Ce dispositif peut être utilisé pour des synthèses solvothermales réalisées jusqu'à 500°C et 350bar. Cependant, dans le cadre de cette étude, seuls des prélèvements de solutions seront réalisés. La fermeture du système est effectuée par l'intermédiaire de 8 vis en Inconel et l'étanchéité est garantie par un joint élaboré dans le même matériau. La suspension de ZnO est introduite dans le réacteur puis est chauffée à l'aide de résistances électriques externes. La mesure de température dans le fluide est obtenue grâce à un thermocouple de type K placé au fond du réacteur. La pression est autogène et dépend à la fois du volume de suspension et de la température de cette dernière. Une fois la température de consigne atteinte, il est possible d'augmenter le volume de solution en ajoutant de l'eau déminéralisée à l'aide d'une pompe manuelle

(fabriquée par Resato de type P80-65-1/U/N) si la pression de consigne n'est pas atteinte. Une soupape de sûreté (de type XR6000T1 fournie par Hoke) étalonnée à 350bar est raccordée au réacteur. L'homogénéisation du système est assurée grâce à un système d'agitation mécanique en Inconel. L'agitation est maintenue à 300rpm au cours du chauffage et pour l'ensemble des expériences réalisées (moteur d'agitation fourni par Parr Instrument). Un système de refroidissement à eau permet de protéger le système d'agitation des hautes températures. Les prélèvements sont réalisés à l'aide de la surpression existante entre le réacteur et la cellule de prélèvement séparés par un système de vannes (vannes 1/8 à pointeau fournies par Autoclave France). Une canule en Inconel, munie d'un filtre à son extrémité permettant d'éliminer tous risques de prélèvements de particules solides, plonge dans la solution. Une configuration « ouverture/fermeture » des vannes permet d'évacuer la solution vers les cellules prévues à cet effet. Le prélèvement est refroidi à l'air grâce à un serpentin placé entre la cellule et le réacteur. Une fois les expériences terminées, le contenu du réacteur est ramené à température ambiante à l'aide d'une circulation d'air entre la paroi externe du réacteur et le four électrique. La Figure 82 présente le schéma de principe du réacteur et permet de mieux visualiser les différents organes qui composent le réacteur.

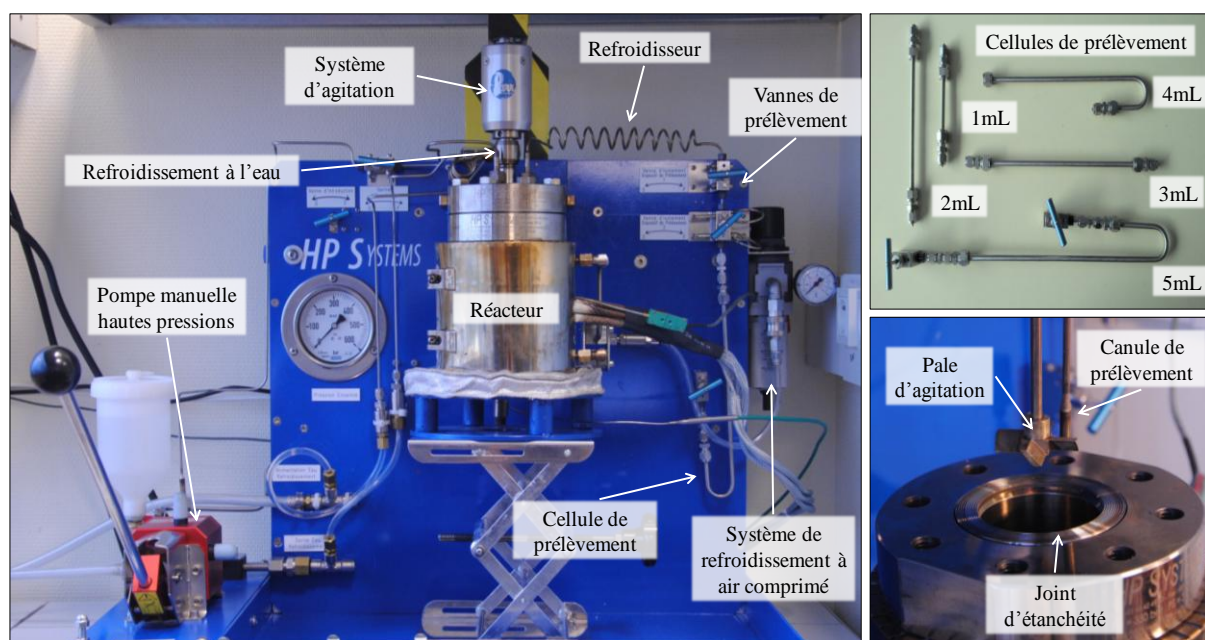


Figure 81: Dispositif de synthèse et de prélèvements en réacteur fermé disponible au laboratoire ICB de l'Université de Bourgogne, Dijon (fournisseur : HP SYSTEMS)

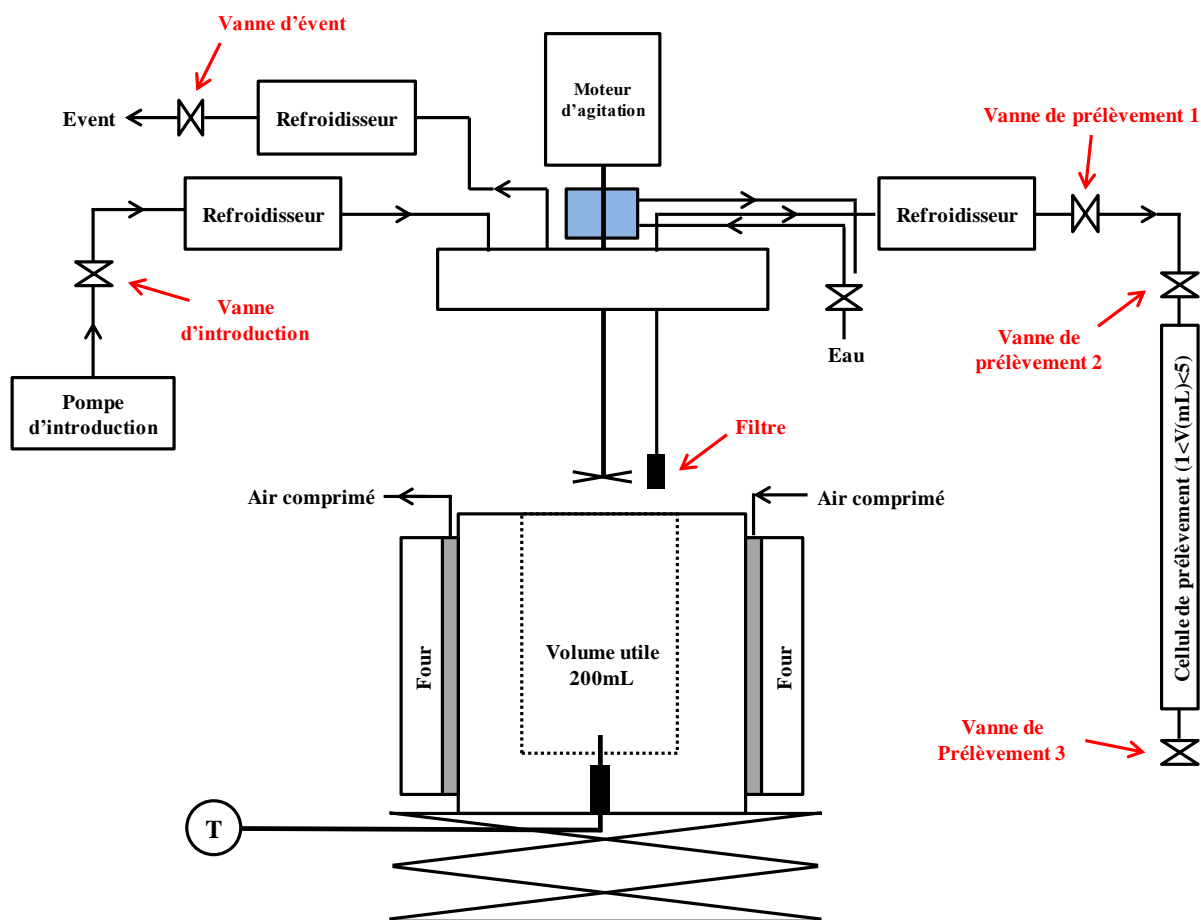


Figure 82: Schéma de principe du dispositif de prélèvement fonctionnant en conditions supercritiques ($P_{\max} = 350\text{bar}$, $T_{\max} = 600^{\circ}\text{C}$, $V_{\max} = 200\text{mL}$)

III.3.1.2. Etalonnage du réacteur

Afin de déterminer le produit de solubilité des nanoparticules de ZnO dans les conditions de l'eau supercritique, il a été nécessaire de déterminer le volume de solution ainsi que la température du fluide qui permettent d'atteindre ces conditions. Ainsi, un étalonnage du dispositif avec différents volumes d'eau déminéralisée a été mené. La température dans le fluide ainsi que la pression ont été mesurées au cours du temps pour permettre de tracer les courbes présentées sur les Figures 81 et 82. Le suivi montre qu'un volume compris entre 120 et 150mL doit être utilisé pour atteindre une température de 400°C dans le réacteur sous une pression de 300bar (Figure 83). Il est également montré que pour chacun de ces deux volumes, une durée de 69 et 74 min, respectivement, est nécessaire pour atteindre la consigne de 400°C dans le fluide. De même, une pression égale à 290bar est obtenue pour un volume de 120mL alors qu'une pression de 315bar est mesurée pour un volume d'eau égal à 150mL (Figure 84). Dans la suite de cette étude, un volume de 140mL a été choisi pour les mesures de solubilité de ZnO.

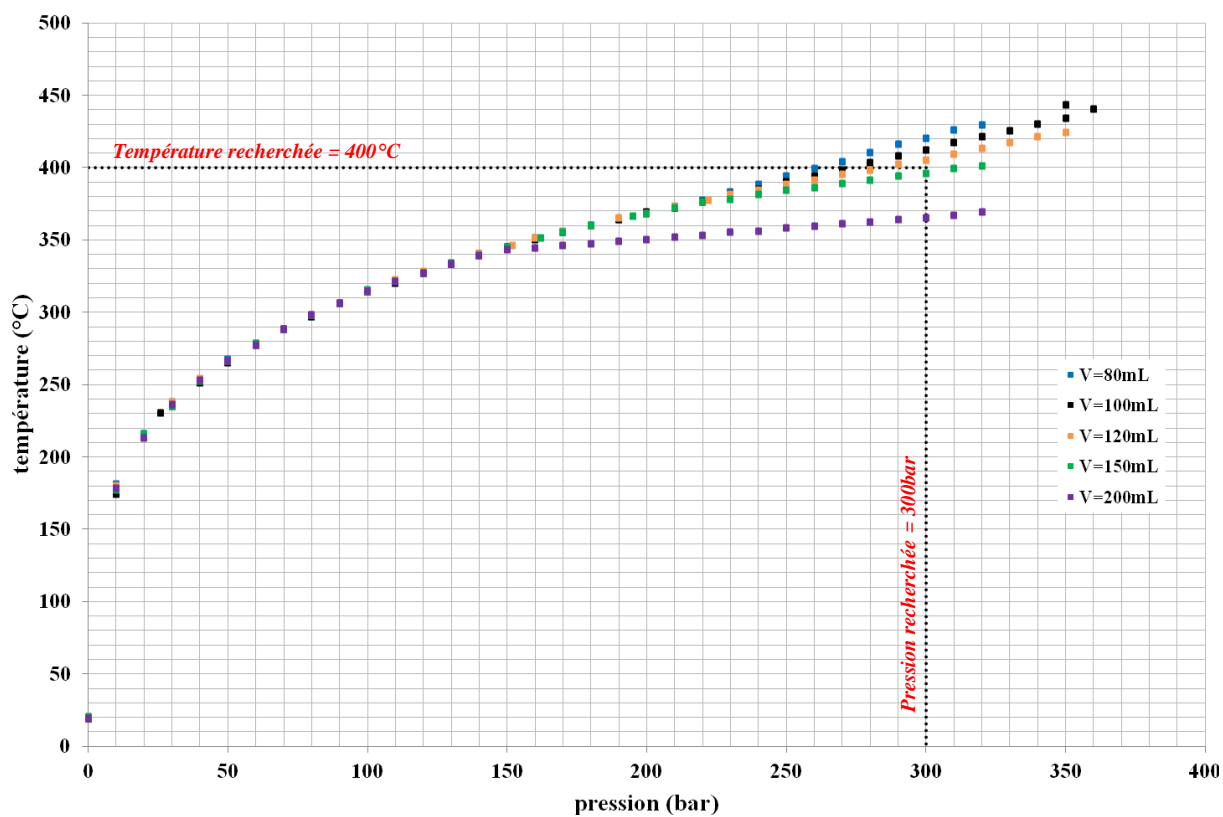


Figure 83: Evolution de la température en fonction de la pression dans le réacteur pour différents volumes d'eau déminéralisée

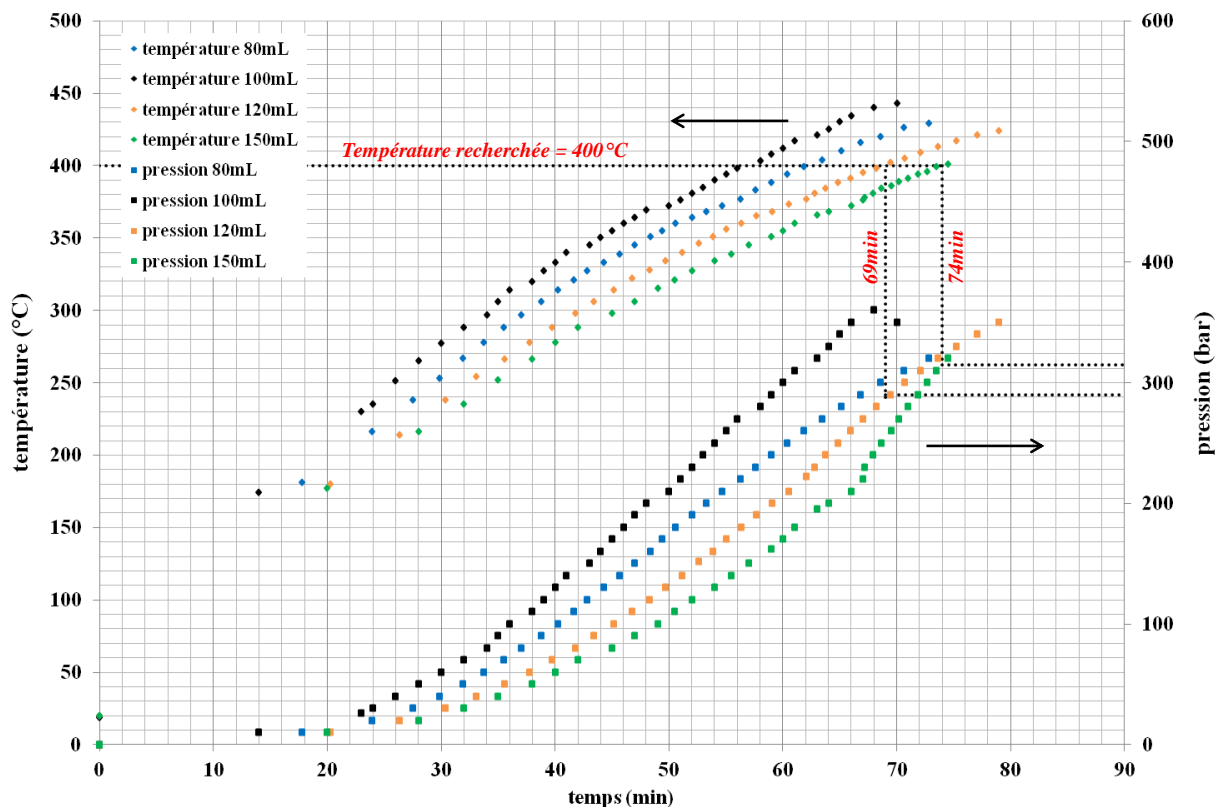
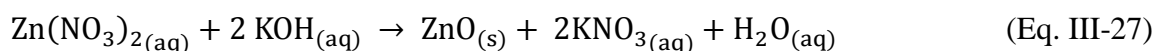


Figure 84: Evolution de la pression dans le réacteur au cours du temps lors de la montée en température entre 20 et 450°C pour différents volumes d'eau déminéralisée

III.3.1.3. Protocole de mesure de la solubilité

La solubilité des nanoparticules de ZnO en milieu SCW a été déterminée en utilisant une suspension de particules ayant une nanostructure connue. Le choix s'est porté sur un lot de poudre préparé à l'aide du dispositif en continu dans les conditions de l'expérience 14, c'est-à-dire sous une pression de 299bar (± 2 bar), une température de 396°C (± 5 °C) en zone de mélange et un ratio des concentrations [KOH]/[Zn(II)] égal à 3,79. Dans ces conditions, les particules synthétisées sont de morphologie sphérique et de taille proche de 20nm avec une distribution de tailles très resserrée. En considérant la réaction de précipitation globale de ZnO (Eq. III-27), la quantité de KOH (réactif en excès) restante en solution correspond à la moitié de la quantité initiale (hypothèse d'un ratio des concentrations égal à 4) et la quantité de KNO₃ formé est égale au nombre de mole de Zn(NO₃)₂ qui a réagit.



Ainsi, le milieu de croissance de ZnO est un mélange de KOH en excès et de KNO₃ formé par la réaction du nitrate de zinc avec KOH. La concentration en nitrate de zinc avant le mélange et la réaction est égale à 63,4mM, pour cette expérience. La concentration initiale en KOH est de 240,0mM, ce qui correspond à un ratio des concentrations de 3,79. La Figure 85 explique le calcul des concentrations de KOH en excès et de KNO₃ formé par la réaction. Les calculs ont été effectués en faisant l'hypothèse que les concentrations des solutions ne varient pas en fonction de la température des fluides.

Par conséquent, dans le réacteur fermé, la solution saline qui sera utilisée pour les mesures de solubilité sera donc composée des espèces KOH et KNO₃ avec des concentrations de 0,04M. Dans un premier temps, des tests seront réalisés dans une solution diluée de KNO₃. En se basant sur les travaux de David *et al.* (David, 2012), la teneur de la suspension de ZnO analysée a été fixée à 50mg.L⁻¹ et la concentration de la solution saline est fixée à 0,1M de KNO₃ pour les premières mesures, puis à 0,04M de KOH et KNO₃ pour les mesures simulant le milieu de synthèse (KOH/KNO₃). En se basant sur les résultats de l'étalonnage du réacteur, un volume de 133mL de solution de KNO₃ (ou du mélange KOH/KNO₃) avec les concentrations mentionnées précédemment a été retenu. A cette solution est ajouté un volume de 7mL de suspension concentrée de ZnO (1g.L⁻¹) préalablement dispersée pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons. La suspension diluée ainsi obtenue, dans un volume total de 140mL, est introduite dans le réacteur Batch sous une agitation mécanique de 300rpm et

amenée à la température et à la pression désirées. Afin d'évaluer le temps nécessaire pour que le pH de la suspension se stabilise avant d'effectuer des prélèvements, des suivis de pH à température et pression ambiantes ont été réalisés.

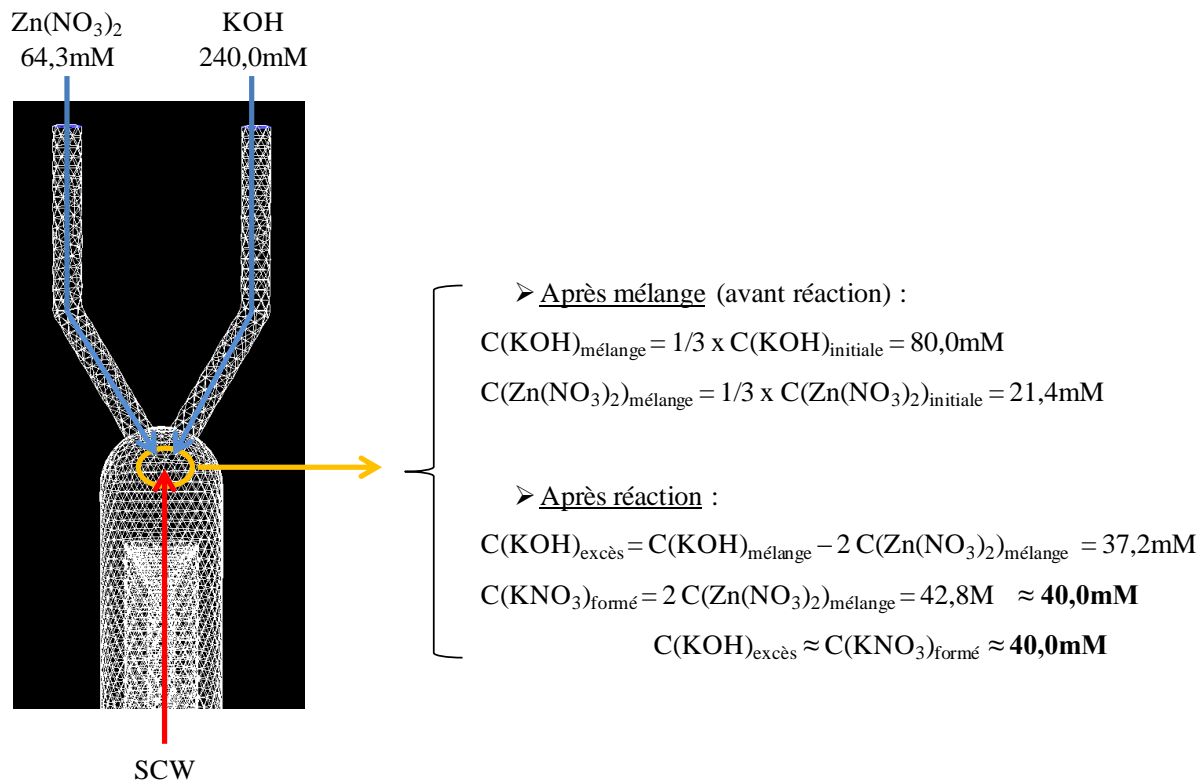
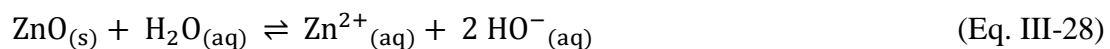


Figure 85: Schéma de la zone de mélange dans le réacteur permettant d'expliquer la composition de l'électrolyte pour les tests de solubilité de ZnO dans les conditions similaires aux conditions de synthèse en continu

La Figure 86 présente les résultats du test réalisé dans l'eau déminéralisée et indique qu'un temps de 4h après ajout de la poudre est nécessaire pour atteindre l'équilibre de dissolution (pH stable) en conditions normales de température et de pression. En effet, lorsque la poudre de ZnO est dispersée dans une solution d'eau déminéralisée la réaction de dissolution suivante a lieu :



Cette réaction explique la libération d'ions HO^- en solution et par conséquent l'élévation du pH lors de la dispersion de ZnO dans l'eau comme le montre la Figure 86. Le zinc dissout est sous forme d'ions Zn^{2+} puisqu'il s'agit de l'espèce majoritaire pour des pH inférieurs à 9 (Zhang, 2001).

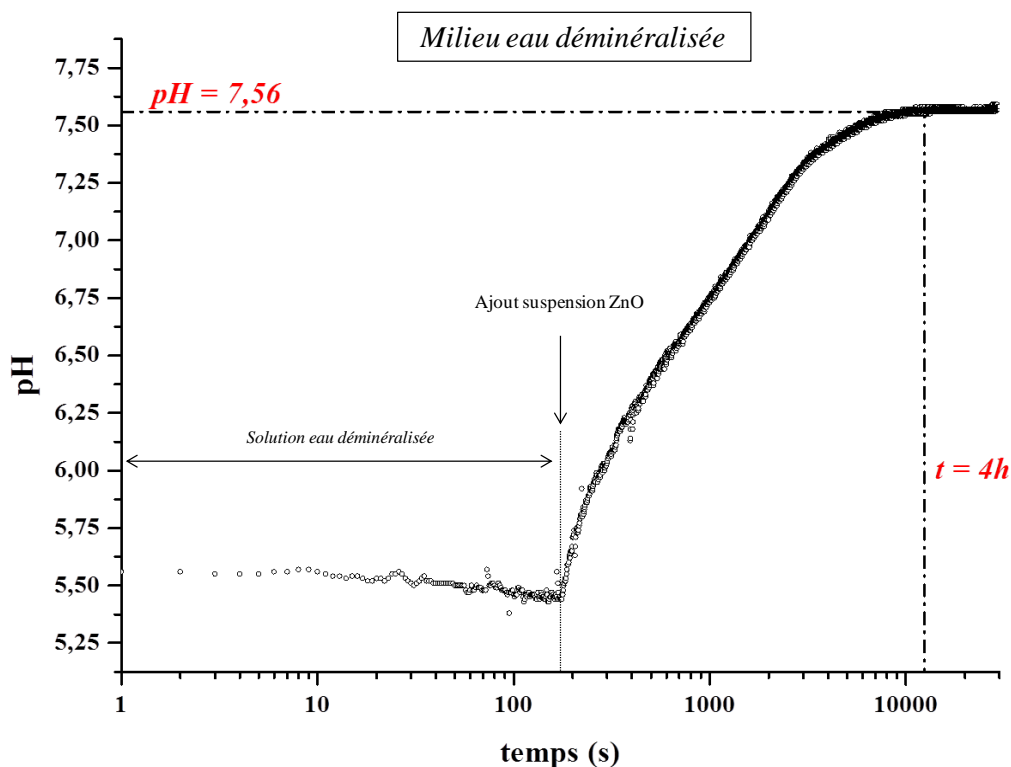
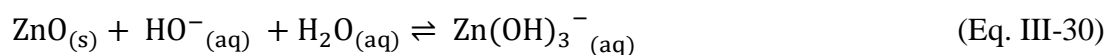
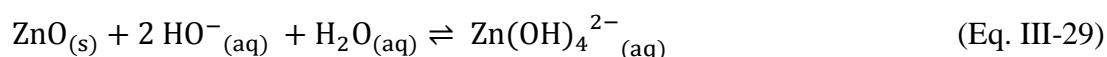


Figure 86: Suivi de pH à température ambiante et à la pression atmosphérique (en bécher, sous air et agitation magnétique) lors de l'ajout de nanoparticules de ZnO dans de l'eau déminéralisée ; concentration finale de la suspension: 52,5mg.L⁻¹

La Figure 87 s'intéresse à la dispersion de cette même poudre dans une solution à 0,1M de KNO₃. Un phénomène identique est observé avec une augmentation du pH puis une stabilisation autour de 7,6 au bout de 4h. Par contre, dans le cas présenté en Figure 88 où la solution est un mélange de KOH et KNO₃ avec des concentrations de 0,04M, une diminution du pH est observée. Cette diminution du pH s'explique par la formation en solution de complexes hydroxydes Zn(OH)₄²⁻ et Zn(OH)₃⁻ (Bénézeth, 1999; Zhang, 2001) à partir des réactions :



Dans ce dernier cas, une période de 4h est également nécessaire pour atteindre l'équilibre de dissolution de ZnO en présence de KOH et de KNO₃ à 25°C et à la pression atmosphérique. Ainsi, dans la suite de cette étude, les prélèvements seront effectués après un temps de maintien en température et en pression de 4h. En revanche, David *et al.* révèlent qu'un temps inférieur à 2h est suffisant pour atteindre l'équilibre de solubilité en milieu KCl et KNO₃ en présence de molécules organiques comme solutions tampons (Tris et MOPS) (David, 2012).

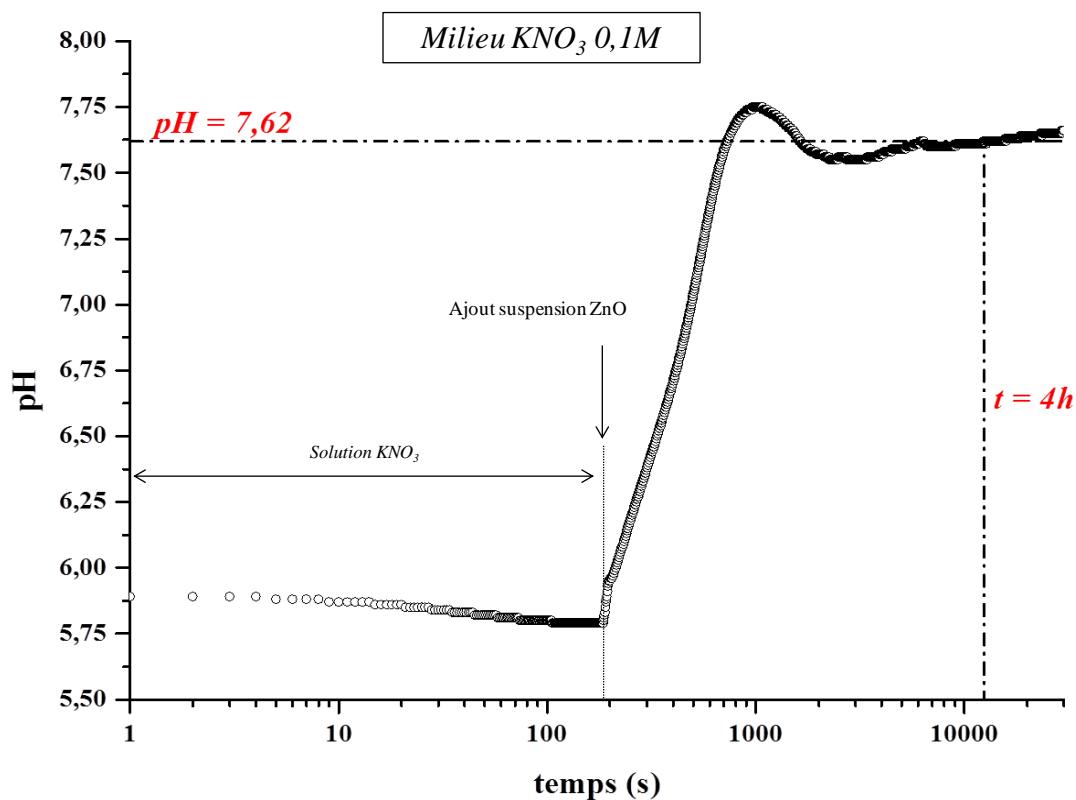


Figure 87: Suivi de pH à température ambiante et à la pression atmosphérique (en bécher, sous air et agitation magnétique) lors de l'ajout de nanoparticules de ZnO dans une solution de KNO_3 0,1M ; concentration finale de la suspension : $52,15\text{mg.L}^{-1}$

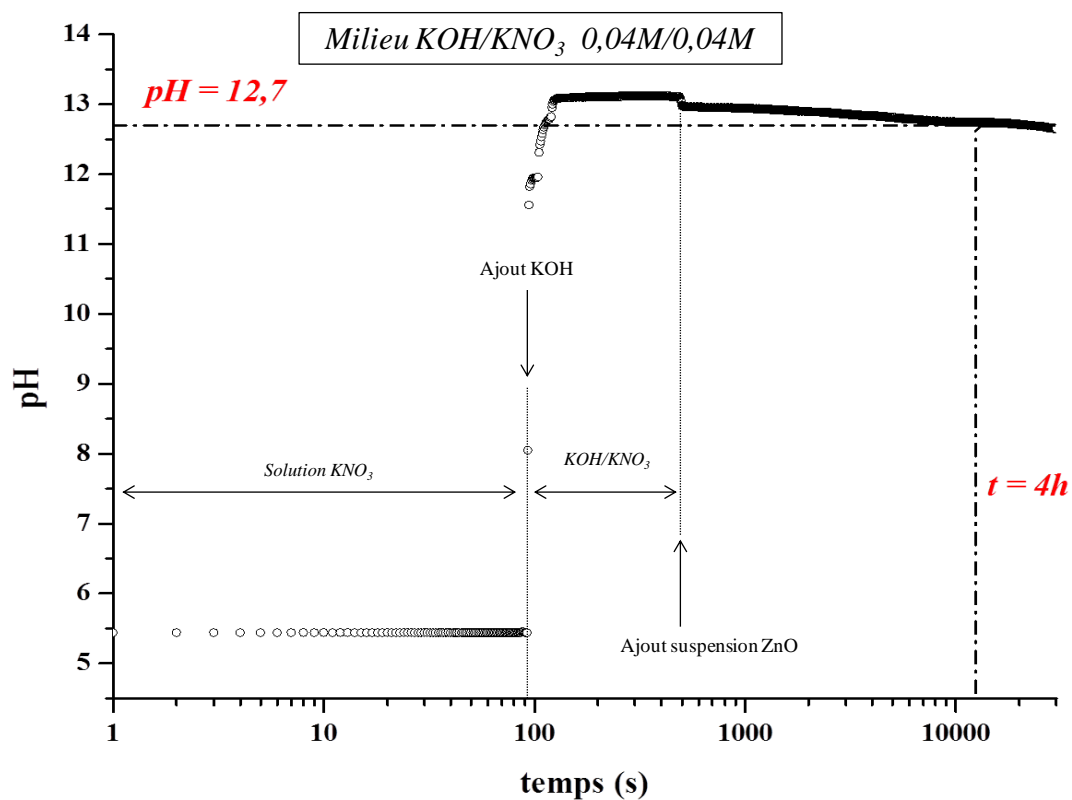


Figure 88: Suivi de pH à température ambiante et à la pression atmosphérique (en bécher, sous air et agitation magnétique) lors de l'ajout de nanoparticules de ZnO dans une solution de $KOH(0,04M)/KNO_3(0,04M)$; concentration finale de la suspension : $51,05\text{mg.L}^{-1}$

En ce qui concerne les solubilités à haute température et à haute pression, il a été montré dans le chapitre 2 que l'intérêt de la synthèse dans les conditions de l'eau supercritique résidait dans l'augmentation de la vitesse de germination due à une diminution de la solubilité au-delà du point critique de l'eau. Différents auteurs ont révélé que les solubilités de différents matériaux dont ZnO augmentaient avec la température pour des températures inférieures à la température critique (dans d'autres milieux que ceux étudiés dans cette étude) (*Dirkse, 1954; Laudise, 1963; Martynova, 1976; Plyasunov, 1988; Yokoyama, 1993; Wesolowski, 1998; Bénézech, 1999; Sue, 1999; Adschiri, 2001b; Shin, 2001; Bénézech, 2002; Sue, 2002; Sue, 2003; Kritzer, 2004; Audétat, 2005; Fockenber, 2006; Pokrovski, 2006; Atashfaraz, 2007; Leusbrock, 2008; Bazarkina, 2010; Dolejš, 2010; Leusbrock, 2010; Škerget, 2011*).

Afin de vérifier qu'un temps de palier de 4h est suffisant, une série de prélèvements à 400°C ($\pm 4^\circ\text{C}$) sous 275bar ($\pm 11\text{bar}$) en fonction du temps a été effectuée, dans une solution de KNO_3 à 0,1M (Tableau 15). La concentration en zinc dissout dans la solution a été déterminée par analyse ICP-AES. La Figure 89 montre l'évolution de cette concentration en fonction du temps et une valeur stable de concentration en zinc dissout est atteinte à partir de 120min de palier en température.

N° échantillon	Température (°C)	Pression (bar)	Concentrations dans la suspension		Temps de palier (min)	C(Zn) ^(*) (mg.L ⁻¹)
			Charge en ZnO (mg.L ⁻¹)	C(KNO ₃) (mol.L ⁻¹)		
1	400 \pm 4	275 \pm 11	51,1 \pm 0,4	0,095 \pm 0,002	0	9,48
2					30	0,786
3					60	0,239
4					120	0,047
5					240	0,045

Tableau 15: Tableau récapitulatif des conditions de prélèvements pour étudier l'influence du temps de palier en température sur la solubilité de ZnO en milieu KNO_3 0,1M ; (*) C(Zn) est la concentration totale en zinc dissout dans le prélèvement mesurée par ICP-AES

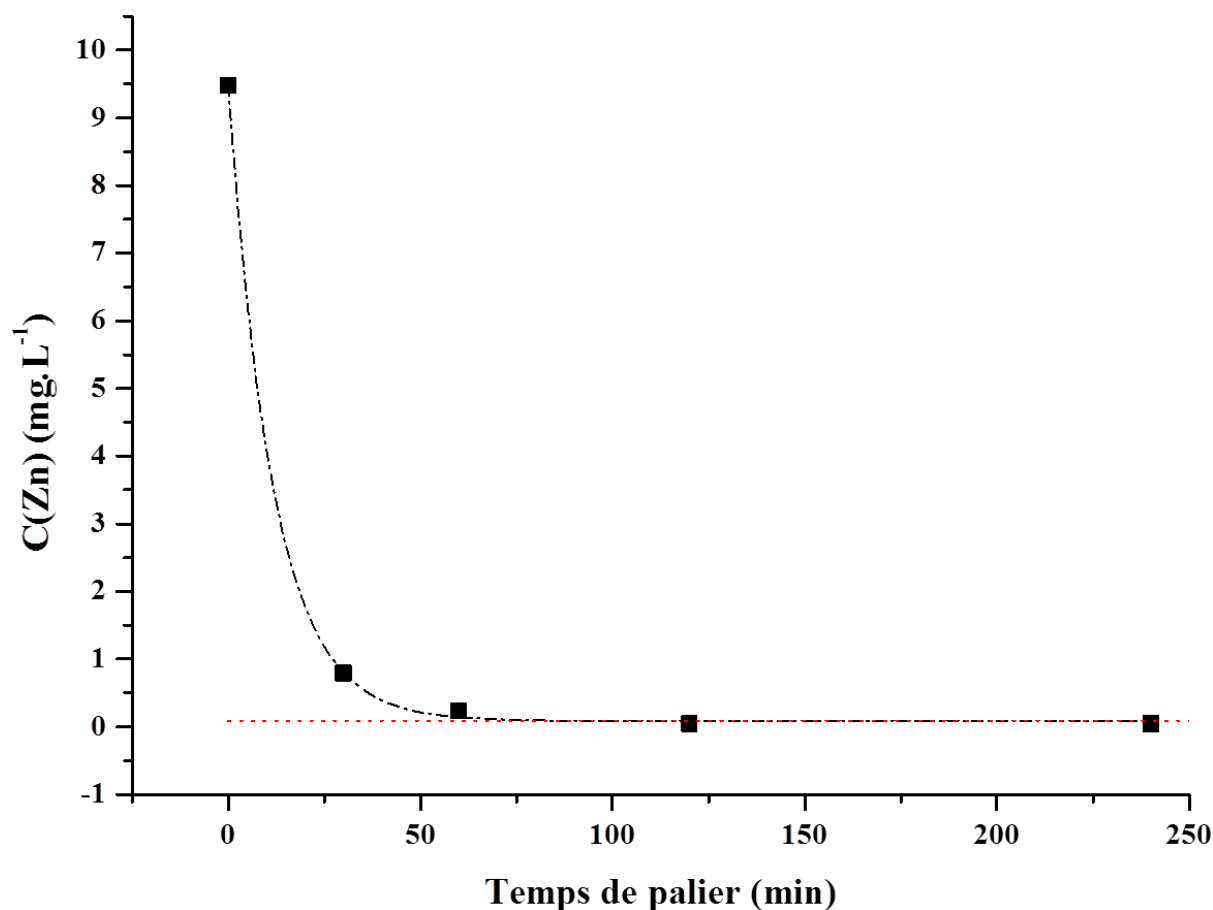


Figure 89: Evolution de la concentration totale en zinc dissout dans une solution de KNO_3 à 0,1M en fonction du temps à 400°C ($\pm 4^\circ\text{C}$) sous 275bar ($\pm 11\text{bar}$)

III.3.2. Résultats expérimentaux

Une fois que le protocole de prélèvement et de mesure a été validé, des mesures de solubilité de ZnO en fonction de la température et de la pression en milieu KOH 0,1M puis en milieu $\text{KOH}(0,04\text{M})/\text{KNO}_3(0,04\text{M})$ ont été réalisées. Les valeurs de concentration en zinc dissout dans l'échantillon mesurées par ICP-AES, sont regroupées dans les Tableaux 2 et 3 en fonction de l'électrolyte utilisé. Le Tableau 16 résume les valeurs de concentration en zinc dissout dans les prélèvements réalisés en fonction de la température et de la pression dans l'électrolyte de KNO_3 à 0,1M. De même, le Tableau 17 récapitule les conditions de prélèvements et les valeurs de concentration en zinc dissout pour l'électrolyte $\text{KOH}(0,04\text{M})/\text{KNO}_3(0,04\text{M})$.

N° échantillon	T (°C)	P (bar)	Concentrations dans la suspension		Temps de palier (min)	C(Zn) ^(*) (mg.L ⁻¹)
			Charge en ZnO (mg.L ⁻¹)	C(KNO ₃) (mol.L ⁻¹)		
6	27 ± 1	1	50,4 ± 0,4	0,097 ± 0,002	250	13,15
7	55 ± 5	1	50,7 ± 0,4	0,096 ± 0,002	252	8,10
8	104 ± 1	2 ± 1			240	3,03
9	157 ± 5	7 ± 1	50,6 ± 0,4	0,096 ± 0,002	249	7,09
10	206 ± 5	18 ± 1			255	7,85
11	247 ± 4	36 ± 4	50,8 ± 0,4	0,095 ± 0,002	255	(1,99)
12	318 ± 5	105 ± 8	51,1 ± 0,4	0,096 ± 0,002	240	31,80
13	334 ± 2	127 ± 6	50,3 ± 0,4	0,097 ± 0,002	240	23,24
14	394 ± 3	258 ± 5			254	0,645

Tableau 16: Tableau récapitulatif des conditions dans lesquelles les échantillons ont été prélevés, évolution de la solubilité de ZnO en fonction de la température en milieu KNO₃ 0,1M ; (*) C(Zn) est la concentration totale en zinc dissout dans le prélèvement mesurée par ICP-AES ; Incertitudes de l'ordre de 5% sur les mesures de C(Zn)

N° échantillon	T (°C)	P (bar)	Concentrations dans la suspension			Temps de palier (min)	C(Zn) ^(*) (mg.L ⁻¹)
			Charge en ZnO (mg.L ⁻¹)	C(KNO ₃) (mol.L ⁻¹)	C(KOH) (mol.L ⁻¹)		
15	27 ± 1	1	50,2 ± 0,4	0,041 ± 0,001	0,041 ± 0,002	240	18,28
16	103 ± 2	2 ± 1	50,5 ± 0,4	0,042 ± 0,001	0,041 ± 0,002	241	7,68
17	198 ± 6	12 ± 1	50,0 ± 0,4	0,040 ± 0,001	0,038 ± 0,002	244	7,74
18	304 ± 7	86 ± 8	50,6 ± 0,4	0,042 ± 0,001	0,039 ± 0,001	233	16,96
19	406 ± 1	301 ± 4				240	6,35

Tableau 17: Tableau récapitulatif des conditions dans lesquelles les échantillons ont été prélevés, évolution de la solubilité de ZnO en fonction de la température en milieu KOH(0,04M)/KNO₃(0,04M) (*) C(Zn) : concentration totale en zinc dissout dans le prélèvement mesurée par ICP-AES ; Incertitudes de l'ordre de 5% sur les mesures de C(Zn)

La Figure 90 illustre l'évolution de la concentration totale en zinc dissout dans le prélèvement en fonction de la température (et de la pression puisque cette dernière est autogène dans le réacteur Batch) et de l'électrolyte. Les résultats obtenus pour les deux électrolytes sont comparés aux travaux de Bénézech *et al.* sur la solubilité de ZnO en milieu NaTr 0,03M (trifluorométhanesulfonate de sodium) en fonction de la température, de la pression et du pH (Bénézech, 1999; Bénézech, 2002). L'ensemble des données de solubilité de ZnO en fonction de la température et de l'électrolyte disponibles dans la littérature avant 2002 est regroupé dans ces travaux (Dirkse, 1954; Khodakovskiy, 1975; Baes, 1976; Plyasunov, 1988; Ziemniak, 1992; Hanzawa, 1997; Shock, 1997; Wesolowski, 1998).

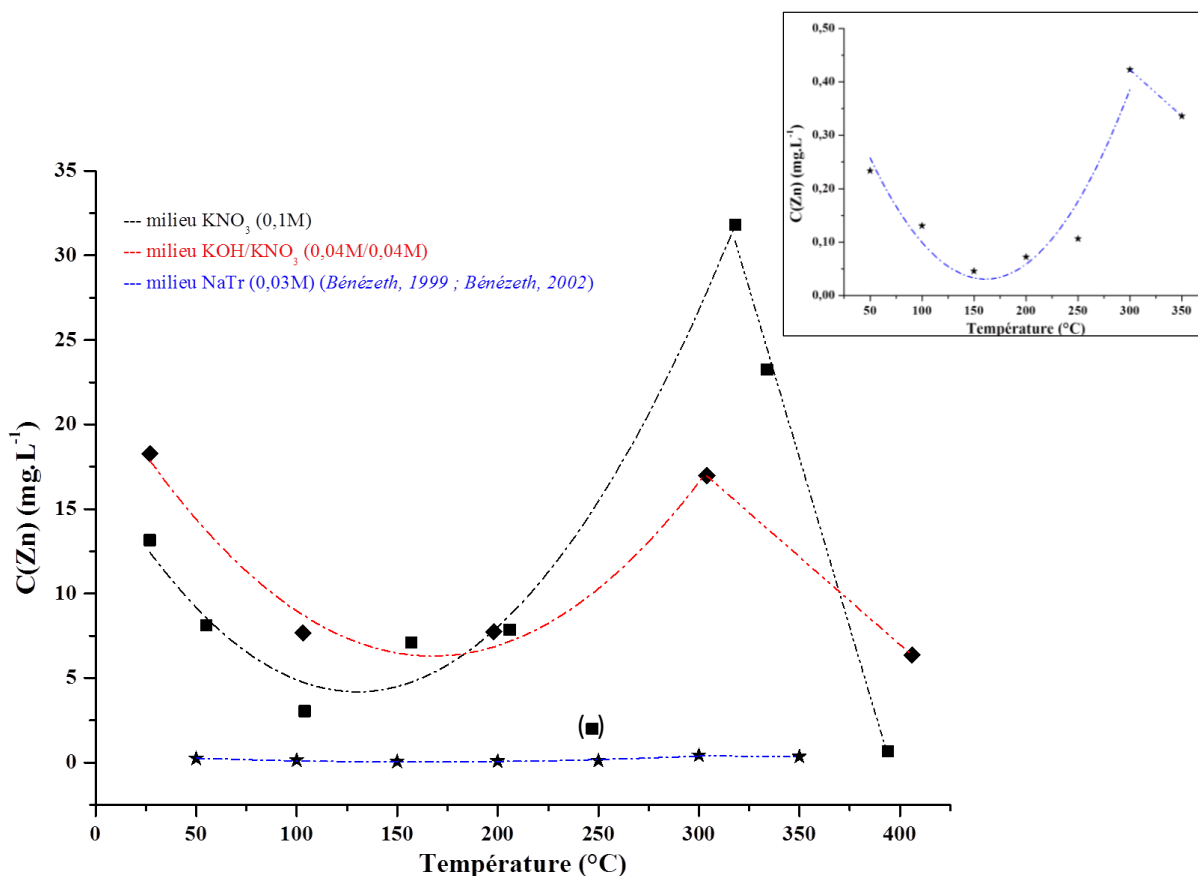


Figure 90: Evolution de la solubilité de ZnO en fonction de la température entre 20 et 400°C en milieu KNO_3 0,1M (courbes noires), en milieu $\text{KOH}(0,04\text{M})/\text{KNO}_3(0,04\text{M})$ (courbes rouges) et en milieu NaTr 0,03M (courbe bleue (Bénézech, 1999; Bénézech, 2002))

Ainsi, entre 20°C et 300°C, la solubilité de ZnO évolue en suivant une loi polynomiale d'ordre 2 par rapport à la température et, ce quelque soit l'électrolyte utilisé (Figure 90). Des équations du type $C(\text{Zn}) = a + bT + cT^2$ sont observées. Au-delà de 300°C, la solubilité chute plus ou moins fortement selon l'électrolyte. La chute la plus forte relevée pour la solubilité de ZnO au-delà de 300°C correspond aux prélèvements dans le milieu KNO_3 à 0,1M. Il faut également noter que la valeur de la solubilité de ZnO dans le domaine de l'eau supercritique est très faible dans ce milieu (prélèvement 14, solubilité égale à $0,645 \text{ mg.L}^{-1}$), elle est environ 20 fois inférieure à celle mesurée à température ambiante comme le montre le Tableau 16 ($13,15/0,645=20,4$). La différence observée entre les valeurs de solubilité obtenues dans cette étude et celles tirées de la littérature (Bénézech, 1999; Bénézech, 2002) s'explique par la composition des différents milieux. En effet, la force ionique I de la solution de NaTr dans l'étude de Bénézech *et al.* est égale à 0,03M. En utilisant la formule de Debye-Hückel qui donne la force ionique $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$, on trouve $I = 0,1\text{M}$ dans le cas de la solution de KNO_3 à 0,1M et $I = 0,08\text{M}$ pour le mélange $\text{KOH}(0,04\text{M})/\text{KNO}_3(0,04\text{M})$. Un autre facteur à prendre en compte est le pH des différents électrolytes : 7,5 (Bénézech *et al.*), 8 (milieu

KNO₃) et 12,5 (milieu KOH/KNO₃). Par conséquent, il est difficile de comparer les résultats expérimentaux de cette étude à ceux de la littérature pour des pH supérieurs à 12,5 car très peu de données sont disponibles. Il faut également noter que les valeurs expérimentales de la solubilité de ZnO observées dans cette étude sont du même ordre de grandeur que celles relevées par Mudunkotuwa *et al.* et David *et al.* (Mudunkotuwa, 2011; David, 2012), c'est-à-dire des valeurs de solubilité comprises entre 0,5 et 30mg.L⁻¹.

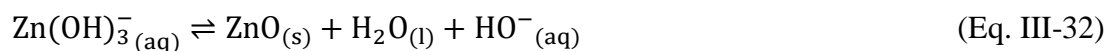
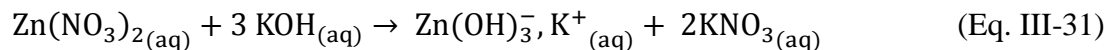
La solubilité de ZnO en milieu SCW et dans les conditions de synthèse en continu a été mesurée par dosage ICP-AES de la concentration en zinc dissout dans le prélèvement et est égale à 6,35mg.L⁻¹. La masse molaire du zinc étant de 65,4g.mol⁻¹, la concentration molaire est égale à 9,71.10⁻⁵ mol.L⁻¹ (= 6,35.10⁻³/65,4). Afin de calculer la valeur de la vitesse de germination dans ces conditions de synthèse, il faut déterminer le degré de sursaturation S puisque la vitesse de germination s'exprime :

$$r_n = A \cdot \exp\left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2}\right) \quad (\text{Eq. III-19})$$

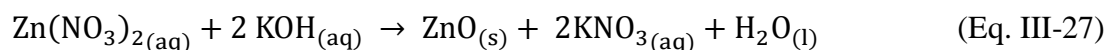
Or, l'expression du degré de sursaturation S pour la réaction $A_m B_{n(s)} \rightleftharpoons m A^{\alpha+} + n B^{\beta-}$ est :

$$S = \frac{(a_{A^{\alpha+}})^m \cdot (a_{B^{\beta-}})^n}{K_{sp}} \quad (\text{Eq. III-11})$$

Pour déterminer la vitesse de germination des nanoparticules de ZnO en milieu SCW, il faut ainsi calculer le produit de solubilité K_{sp} correspondant à la formation de ZnO. Cependant, la réaction est réalisée en présence d'un excès de KOH et dans ces conditions, le zinc dissout existe sous la forme d'ions $Zn(OH)_4^{2-}$ et/ou $Zn(OH)_3^-$ (Bénézeth, 1999; Zhang, 2001; Bénézeth, 2002). Dans cette étude, l'espèce $Zn(OH)_3^-$ est considérée comme prédominante en solution pour des pH très élevés en se basant sur les travaux de Bénézeth *et al.* Les équations de réaction pour la formation de ZnO sont donc les suivantes :



Par conséquent, la réaction globale de précipitation de ZnO est la suivante :



Cette réaction globale peut être simplifiée sous la forme suivante :



Pour cette dernière réaction, le produit de solubilité K_{sp} s'exprime :

$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{Zn}^{2+}}) \cdot (a_{\text{HO}^{-}})^2 / (a_{\text{eau}}) \quad (\text{Eq. III-33})$$

Dans ces travaux, Bénézech *et al.* ont établi une expression pour représenter l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température T et de la densité de l'eau ρ_{eau} pour la réaction :



La constante de cet équilibre est appelée K_{S_3} et est égale au produit des activités des espèces $\text{Zn}(\text{OH})_3^{-}$ et H^{+} :

$$K_{\text{S}_3} = (a_{\text{Zn}(\text{OH})_3^{-}}) \cdot (a_{\text{H}^{+}}) / (a_{\text{eau}})^2 \quad (\text{Eq. III-35})$$

L'expression de cette constante en fonction de T est la suivante (Bénézech, 2002) avec T (en K) et ρ_{eau} en $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$:

$$\log K_{\text{S}_3} = -2,5192 - 3640,69/T - 7,4119 \cdot 10^{-3}T + 6,5225 \log(\rho_{\text{eau}}) \quad (\text{Eq. III-36})$$

L'expression de la constante d'équilibre pour la réaction Eq. III-32, appelée K_{S_3}' par Bénézech *et al.*, est :

$$K_{\text{S}_3}' = (a_{\text{Zn}(\text{OH})_3^{-}}) / (a_{\text{HO}^{-}}) = K_{\text{S}_3} / K_{\text{eau}} \quad (\text{Eq. III-36})$$

Dans cette expression, K_{eau} représente le produit ionique de l'eau et est égal à 10^{-15} selon Marshall *et al.* (Marshall, 1981) et à $10^{-13,5}$ selon Bandura *et al.* (Bandura, 2006) pour une température de 400°C et une masse volumique de $0,35 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($P \approx 300 \text{bar}$). Il est donc possible de calculer la valeur de K_{S_3} dans ces conditions de température et de pression. La valeur de cette constante est égale à :

$$\log K_{\text{S}_3} = -2,5192 - \left(\frac{3640,69}{673} \right) - (7,4119 \cdot 10^{-3} \times 673) - 6,5225 \log(0,35) = -15,89$$

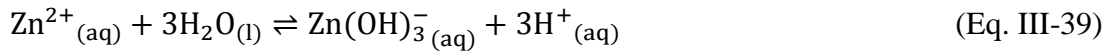
Dans cette étude, la valeur de K_{eau} retenue est celle proposée par Marshall *et al.* et la solution est considérée comme très diluée. Par conséquent, les activités en espèces solubles sont considérées comme égales aux concentrations de ces espèces. Les constantes d'équilibre se s'expriment comme suit :

$$Ks'_3 = [\text{Zn}(\text{OH})_3^-]/[\text{HO}^-] = Ks_3/K_{\text{eau}} \quad (\text{Eq. III-36})$$

$$Ks_3 = K_{\text{eau}} \times [\text{Zn}(\text{OH})_3^-]/[\text{HO}^-] = 10^{-15,89} \quad (\text{Eq. III-37})$$

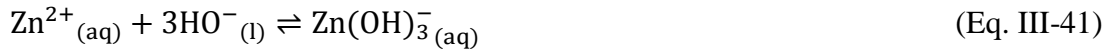
$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 \quad (\text{Eq. III-38})$$

Or, Zhang *et al.* ont établi, à 25°C sous 1 bar en considérant des solutions infiniment diluées, que la constante de complexation β de Zn^{2+} en $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ pour la réaction Eq. III-39 est égale à $10^{-28,2}$ (Zhang, 2001) :



$$\beta = [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] \cdot [\text{H}^+]^3 / [\text{Zn}^{2+}] \quad (\text{Eq. III-40})$$

Il est possible d'écrire cette réaction en milieu basique (Eq. III-41) en ajoutant des ions HO^- dans la réaction telle que :



La constante de cet équilibre, noté β' , peut ainsi être exprimée en fonction la constante de complexation β et du produit ionique de l'eau à 25°C sous 1bar (égal à 10^{-14}) :

$$\beta' = [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] / ([\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^3) = \beta / K_{\text{eau}}^3 \quad (\text{Eq. III-42})$$

Il est ainsi possible d'estimer la valeur du ratio des concentrations $[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ à 25°C sous 1bar :

$$[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]/[\text{Zn}^{2+}] = \beta \cdot [\text{HO}^-]^3 / K_{\text{eau}}^3 \quad (\text{Eq. III-43})$$

Or, comme l'espèce prédominante en solution est $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ lorsque le pH est basique : $[\text{Zn}^{2+}] \ll [\text{Zn}(\text{OH})_3^-]$. Ainsi, la concentration en espèce $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ est considérée égale à la solubilité de ZnO , d'où $[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] \approx 9,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Il est alors possible de calculer la valeur de la concentration en ions HO^- à l'aide de la relation Eq.III-37 :

$$[\text{HO}^-] = 10^{-15} \times \frac{9,71 \cdot 10^{-5}}{10^{-15,89}} = 7,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{Soit une valeur de pH : } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log\left(\frac{K_{\text{eau}}}{[\text{HO}^-]}\right) = -\log\left(\frac{10^{-15}}{7,55 \cdot 10^{-4}}\right) = 11,88$$

Afin de confirmer que $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ est bien l'espèce majoritaire en solution pour un pH égal à 11,88, la valeur du ratio des concentrations $[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ à 25°C sous 1bar est calculée à l'aide de la relation Eq. III-43 :

$$[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]/[\text{Zn}^{2+}] = \beta \cdot [\text{HO}^-]^3 / K_{\text{eau}}^3 = 10^{-28,2} \times (7,55 \cdot 10^{-4})^3 / (10^{-14})^3 \approx 27000$$

Ainsi, en faisant l'hypothèse que ce ratio des concentrations est du même ordre de grandeur lorsque la température et la pression sont augmentées à 400°C et à 300bar, il est possible de calculer la valeur de la concentration en Zn^{2+} en solution :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]}{27000} = \frac{9,71 \cdot 10^{-5}}{27000} = 3,60 \cdot 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$$

A partir de cette valeur de concentration, il est alors possible de calculer la valeur du produit de solubilité à partir de l'expression Eq. III-35 :

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 = 3,60 \cdot 10^{-9} \times (7,55 \cdot 10^{-4})^2 = 2,0 \cdot 10^{-15} (\text{mol. L}^{-1})^3$$

Le produit de solubilité de la réaction de précipitation (Eq. III-27) de ZnO à 400°C et à 300bar a donc été déterminé en faisant l'hypothèse que le ratio des concentrations des espèces $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ et Zn^{2+} est identique dans ces conditions et à 25°C et à 1bar ($\log\beta = -28,2$, (Zhang, 2001)). Il est désormais possible de calculer le degré de sursaturation dans le réacteur en continu pour permettre l'estimation de la vitesse de germination des nanoparticules de ZnO en milieu $\text{KOH}(0,04\text{M})/\text{KNO}_3(0,04\text{M})$ à 400°C et 300bar.

III.3.3. Estimation des valeurs de vitesses de germination et de croissance

A partir de la valeur précédente du produit de solubilité qui correspond à l'équilibre de solubilité de ZnO en milieu KOH/KNO_3 avec une force ionique $I = 0,08\text{M}$, il est possible d'estimer la vitesse de germination des nanoparticules de ZnO grâce à l'équation (Eq. III-19), à savoir :

$$r_n = A. \exp \left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2} \right) \quad (\text{Eq. III-19})$$

Où $V_m = M_{ZnO} / (\rho_{ZnO} N_a)$ et $M_{ZnO} = 81,48 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{ZnO} = 5,606 \text{ g.cm}^{-3}$ et $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Pour ce faire, il faut connaître la valeur du degré de sursaturation S qui est égal à :

$$S = ([Zn^{2+}]_0 \cdot [HO^-]_0^2) / K_{sp} \quad (\text{Eq. III-11})$$

Avec $[Zn^{2+}]_0$ et $[HO^-]_0$ les concentrations après mélange en ions Zn^{2+} en solution et en KOH qui se calculent à partir des concentrations initiales en nitrate de zinc, $C(Zn(NO_3)_2)_{\text{mélange}}$ et en KOH, $C(KOH)_{\text{mélange}}$ illustrées sur la Figure 85 :

$$C(Zn(NO_3)_2)_{\text{mélange}} = [Zn^{2+}]_0 + [Zn(OH)_3^-]_0 = 21,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{Eq. III-44})$$

$$C(KOH)_{\text{mélange}} = [HO^-]_0 + [HO^-]_{\text{complexé}} = 80,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{Eq. III-45})$$

Relations pour lesquelles $[Zn(OH)_3^-]_0$ correspond à la concentration en espèce $Zn(OH)_3^-$ en solution après mélange et $[HO^-]_{\text{complexé}}$ est la concentration en ions hydroxydes consommée par la formation des ions $Zn(OH)_3^-$. Or, le ratio des concentrations $[Zn(OH)_3^-] / [Zn^{2+}]$ est toujours égal à 27000. Il est ainsi possible d'écrire :

$$C(Zn(NO_3)_2)_{\text{mélange}} = [Zn^{2+}]_0 + (27000 \times [Zn^{2+}]_0) = 27001 \times [Zn^{2+}]_0 \quad (\text{Eq. III-46})$$

$$[Zn^{2+}]_0 = \frac{C(Zn(NO_3)_2)_{\text{mélange}}}{27001} \quad (\text{Eq. III-47})$$

D'après la réaction Eq. III-31, 3 moles de HO^- sont consommés pour former 1 mole de $Zn(OH)_3^-$. Ainsi, $[HO^-]_{\text{complexé}}$ s'écrit :

$$[HO^-]_{\text{complexé}} = 3 \times [Zn(OH)_3^-]_0 = 3 \times 27000 \times [Zn^{2+}]_0 \quad (\text{Eq. III-48})$$

$$[HO^-]_0 = C(KOH)_{\text{mélange}} - (3 \times 27000 \times [Zn^{2+}]_0) \quad (\text{Eq. III-49})$$

Le degré de sursaturation est ainsi fonction des concentrations initiales en Zn(OH)_3^- et en KOH :

$$S = \frac{\left(\frac{C(\text{Zn(NO}_3)_2)_{\text{mélange}}}{27001} \times \left[C(\text{KOH})_{\text{mélange}} - \left(3 \times 27000 \times \frac{C(\text{Zn(NO}_3)_2)_{\text{mélange}}}{27001} \right) \right]^2 \right)}{K_{\text{sp}}} \quad (\text{Eq. III-50})$$

Soit une valeur du degré de sursaturation égale à :

$$S = \frac{\left(\frac{21,4 \cdot 10^{-3}}{27001} \times \left[80,0 \cdot 10^{-3} - \left(3 \times 27000 \times \frac{21,4 \cdot 10^{-3}}{27001} \right) \right]^2 \right)}{2,0 \cdot 10^{-15}} = 9,9 \cdot 10^4$$

Un degré de saturation très élevé est donc obtenu dans ces conditions. A partir de la relation Eq. III-50, l'évolution du degré de sursaturation S en fonction de la concentration en zinc en solution après mélange est illustrée sur la Figure 91.

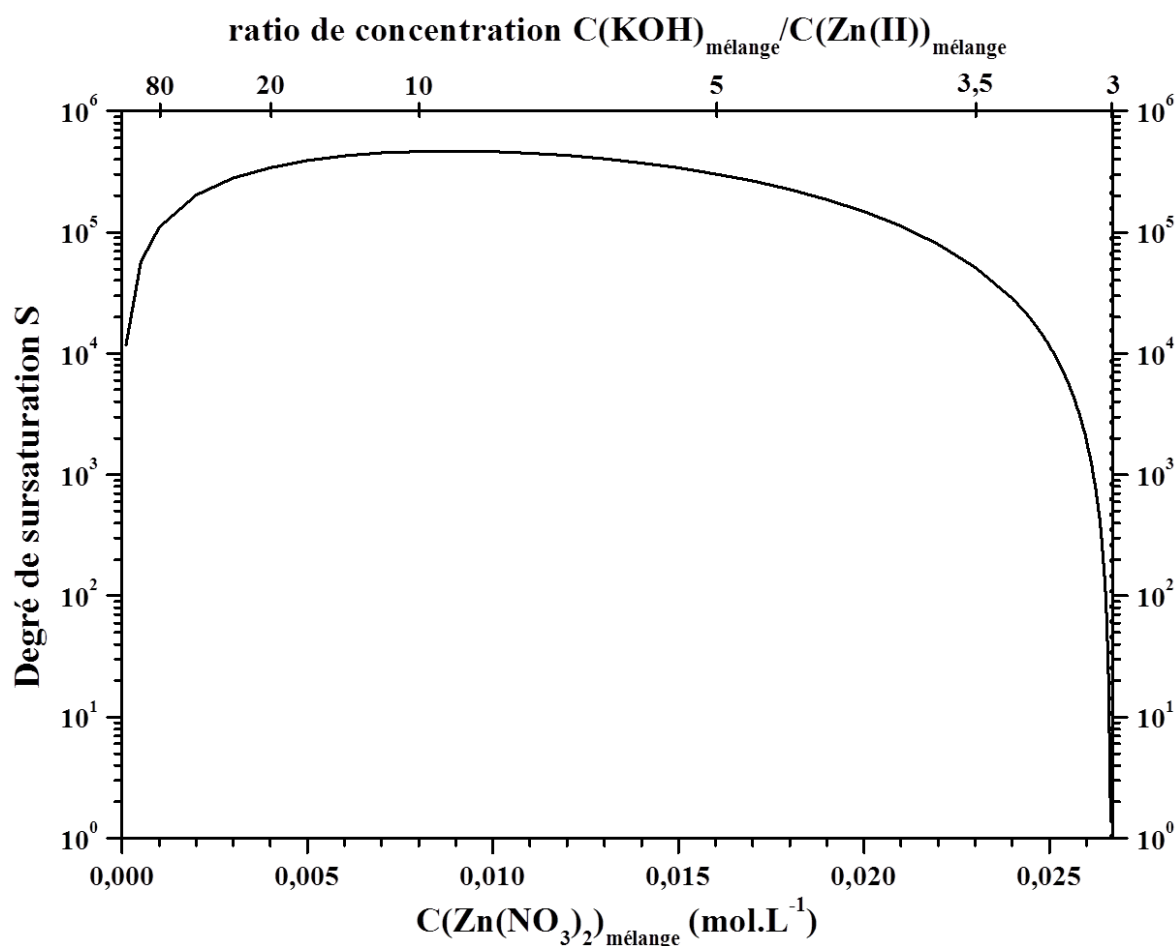


Figure 91: Evolution du degré de sursaturation S en fonction de la concentration en zinc en solution après mélange pour $C(\text{Zn(NO}_3)_2)_{\text{mélange}} < 3C(\text{KOH})_{\text{mélange}}$ (Eq. III-50) ; l'axe du degré de sursaturation est tracé en échelle logarithmique

La chute du degré de sursaturation S observée sur la Figure 91 lorsque le ratio des concentrations $C(\text{KOH})_{\text{mélange}}/C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)_{\text{mélange}}$ est compris entre 3,5 et 3 s'explique par la diminution du terme $\left[C(\text{KOH})_{\text{mélange}} - \left(3 \times 27000 \times \left(C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)_{\text{mélange}} / 27001 \right) \right) \right]^2$ dans l'équation Eq. III-50. Ainsi, la sursaturation tend vers 0 lorsque le ratio des concentrations tend vers 3, correspondant à une concentration en zinc en solution de $0,0267 \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque le ratio des concentrations est inférieur à 3, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ n'est plus la seule espèce en solution. La concentration en espèce $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ est non négligeable et il faut ainsi en tenir compte dans le calcul de la sursaturation. D'autre part, la Figure 91 montre qu'un degré de sursaturation presque constant est atteint lorsque la concentration $C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)_{\text{mélange}}$ est non nulle et inférieure à $0,023 \text{ mol.L}^{-1}$. En effet, lorsque le ratio des concentrations est compris entre 3,5 et 80 comme le montre la Figure 91, le degré de sursaturation varie autour d'une valeur de 10^5 . De plus, la sursaturation est reliée à la vitesse de germination des nanoparticules par la relation Eq. III-19. Afin de calculer la valeur de la vitesse de germination dans ces conditions, il faut connaître les valeurs exactes de la tension superficielle et du coefficient cinétique A qui correspond à la valeur maximale de la vitesse de germination $r_{n,\text{max}}$. La tension superficielle est très faible et communément estimée proche de zéro dans le cas des fluides supercritiques (Vargaftik, 1983; Chehroudi, 2006). Or, dans son étude sur la précipitation de ZnO en milieu éthanol, Segets *et al.* ont déterminé une valeur faible de tension superficielle de l'ordre de $0,01 \text{ J.m}^{-2}$. Sans mesures expérimentales comme celles réalisées dans l'étude de Barbier *et al.* (Barbier, 2009), il n'est pas possible de déterminer la valeur de $r_{n,\text{max}}$. Cependant, il est possible de calculer la valeur du terme exponentiel de la vitesse de germination en admettant que la valeur de la tension superficielle est égale à $0,01 \text{ J.m}^{-2}$ et que $V_m = M_{\text{ZnO}} / (\rho_{\text{ZnO}} \cdot N_a)$

$$r_n = r_{n,\text{max}} \cdot \exp \left(- \frac{16\pi M_{\text{ZnO}}^2 \gamma^3}{3(k_B T)^3 (\rho_{\text{ZnO}} N_a)^2 (\ln S)^2} \right) \quad (\text{Eq. III-51})$$

$$r_n = r_{n,\text{max}} \exp \left(- \underbrace{\frac{16\pi \times (81,48)^2 \times (0,01)^3}{3(1,38 \cdot 10^{-23} \times 673)^3 \times (5,606 \cdot 10^6 \times 6,02 \cdot 10^{23})^2 \times (\ln(9,9 \cdot 10^4))^2}}_{\approx 1} \right)$$

D'où $r_n \approx r_{n,\text{max}}$

La vitesse de germination est donc constante et proche de la valeur maximale de vitesse de germination $r_{n,\text{max}}$ pour des valeurs du ratio des concentrations comprises entre 3,5 et 80 avec $C(\text{KOH})_{\text{mélange}} = 80 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, à 400°C et à 300 bar .

Afin d'estimer cette valeur de vitesse de germination, la distribution granulométrique correspondant à cette synthèse (400°C, 300bar, KOH/KNO₃) est utilisée. Ainsi, la distribution de tailles des nanoparticules synthétisées dans les conditions de l'expérience 14 est présentée sur la Figure 92. Cette distribution a été déterminée à partir d'observations conduites au MET sur une population de 500 particules. Seules les tailles des particules primaires ont été prises en compte, en revanche les agglomérats n'ont pas été considérés.

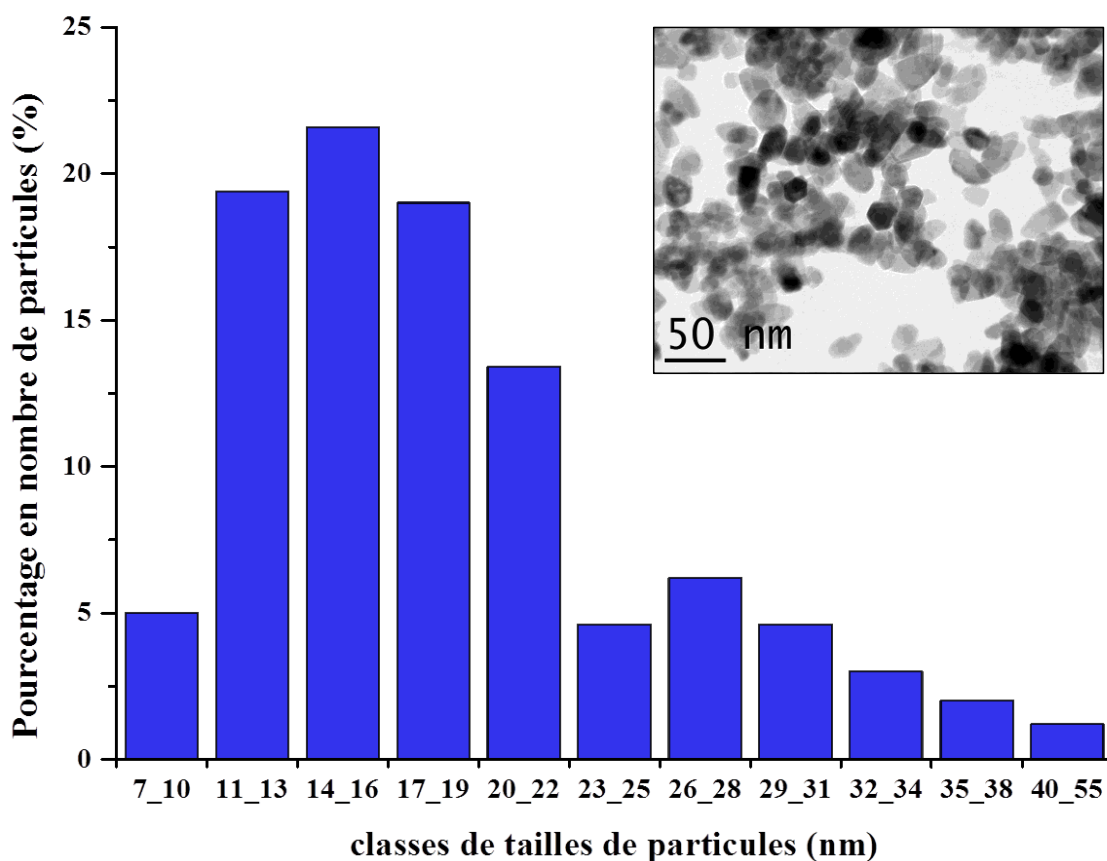


Figure 92: Distribution granulométrique de la poudre de ZnO correspond à l'expérience 14 estimée à partir d'un comptage sur 500 particules par observations MET, l'image MET illustre la morphologie et la distribution de tailles des particules pour cet échantillon (Exp.14)

Une taille moyenne des particules ainsi qu'un écart type ont pu être calculés. La distribution est ainsi représentée par une taille de **19±7nm**. A partir de ces résultats et en connaissant les conditions de la synthèse (masse théorique de poudre, durée, débits et volumes des solutions, volume du réacteur ainsi que la masse volumique de ZnO), il est possible de remonter à la distribution de tailles en masse puis à la distribution de tailles en nombre. Les résultats de cette méthode sont présentés dans le Tableau 18 et le détail des calculs est donné en Annexe 2. Les équations suivantes sont utilisées pour déterminer la distribution granulométrique à partir de la taille de chacune des 500 particules considérées :

$$\Delta L_i = L_i - L_{i-1} \quad (\text{Eq. III-52})$$

$$\bar{L}_i = (L_i + L_{i-1})/2 \quad (\text{Eq. III-53})$$

$$\Delta M_i = (V_{\text{particules}} \times \rho_c) \times N = \frac{\pi}{6} \times (\bar{L}_i)^3 \times \rho_c \times N_i \quad (\text{Eq. III-54})$$

$$M_0 = \sum_i \Delta M_i \quad (\text{Eq. III-55})$$

$$g(\bar{L}_i) = (\Delta M_i / M_0) \cdot \Delta L_i \quad (\text{Eq. III-56})$$

$$\Psi(L_i) = c_c / \left(\frac{\pi}{6} \rho_c \right) \times g(\bar{L}_i) / (\bar{L}_i)^3 \quad (\text{Eq. III-57})$$

Avec N le nombre de particules, ΔL_i la largeur de la classe i, \bar{L}_i la taille moyenne de la classe i, ΔM_i la masse moyenne en particules de la classe i, $g(\bar{L}_i)$ la distribution de tailles en masse, $\Psi(L_i)$ la distribution de tailles en nombre, ρ_c la masse volumique des cristaux et c_c la charge en cristaux de la suspension.

N	Classe de tailles (nm)	ΔL_i (nm)	\bar{L}_i (nm)	ΔM_i (g)	$g(\bar{L}_i)$	$\Psi(L_i)$	$\ln \Psi(L_i)$
25	7_10	3	8,5	$4,51.10^{-17}$	$1,04.10^6$	$9,90.10^{26}$	62,16
97	11_13	2	12	$4,92.10^{-16}$	$1,70.10^7$	$5,76.10^{27}$	63,92
108	14_16	2	15	$1,07.10^{-15}$	$3,69.10^7$	$6,41.10^{27}$	64,03
95	17_19	2	18	$1,63.10^{-15}$	$5,61.10^7$	$5,64.10^{27}$	63,90
67	20_22	2	21	$1,82.10^{-15}$	$6,28.10^7$	$3,98.10^{27}$	63,55
23	23_25	2	24	$9,33.10^{-16}$	$3,22.10^7$	$1,37.10^{27}$	62,48
31	26_28	2	27	$1,79.10^{-15}$	$6,18.10^7$	$1,84.10^{27}$	62,78
23	29_31	2	30	$1,82.10^{-15}$	$6,29.10^7$	$1,37.10^{27}$	62,48
15	32_34	2	33	$1,58.10^{-15}$	$5,46.10^7$	$8,91.10^{26}$	62,05
10	35_38	3	36,5	$1,43.10^{-15}$	$3,28.10^7$	$3,96.10^{26}$	61,24
6	40_55	15	47,5	$1,89.10^{-15}$	$8,68.10^6$	$4,75.10^{25}$	59,12

Tableau 18 : Tableau présentant les grandeurs qui permettent de calculer les valeurs des vitesses de germination et de croissance

Ainsi, la Figure 93 représente l'évolution du logarithme de la distribution de tailles en nombre en fonction de la taille moyenne des particules de chaque classe, soit $\ln \Psi(L) = f(L)$. Cette courbe met en évidence une évolution linéaire de $\ln \Psi(L)$ en fonction de la taille L. Pour cela, les valeurs de $\ln \Psi$ pour les classes \bar{L}_i de 8,5nm et 47,5nm n'ont pas été considérées. La classe la plus petite est écartée car les valeurs de taille déterminées par comptage sont marquées d'une forte erreur due à la méthode de comptage. La classe la plus grande est écartée car la

largeur de cette classe est plus importante (15nm) comparée aux autres classes (2 ou 3nm). En excluant ces valeurs, un coefficient de confiance de 0,901 est obtenu.

Or, selon l'expression Eq. III-23 : $\Psi(L) = \frac{r_n}{G} \exp\left(-\frac{L Q}{G V_{\text{réacteur}}}\right)$

$$\ln \Psi(L) = \ln \frac{r_n}{G} - \frac{Q}{G V_{\text{réacteur}}} \times L \quad (\text{Eq. III-58})$$

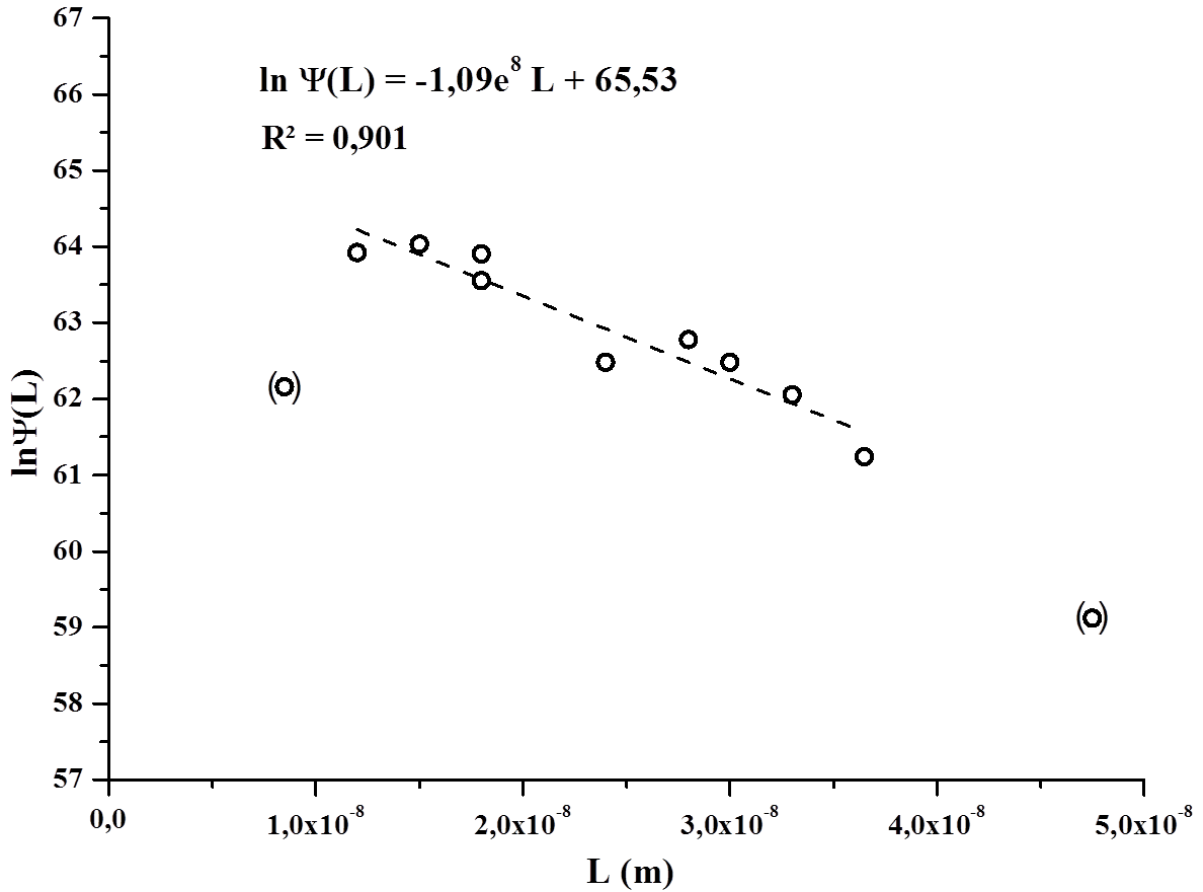


Figure 93 : Evolution du logarithme de la distribution de tailles en nombre en fonction de la taille moyenne des particules de chaque classe ; les valeurs de $\ln \Psi(L)$ pour les classes $\bar{L}_i = 8,5 \text{ nm}$ et $47,5 \text{ nm}$ ont été écartées

Ainsi, $r_n/G = 65,53 \text{ m}^{-4}$ et $Q/(G \cdot V_{\text{réacteur}}) = 1,09 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ avec $Q = 60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $V_{\text{réacteur}} = 18,07 \text{ cm}^3$. Les vitesses de croissance et de germination des nanoparticules de ZnO en milieu SCW sont donc égales à :

$$G = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_n = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ainsi, une vitesse de croissance des particules de l'ordre de $0,5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ est obtenue. Sachant que dans le réacteur continu le temps de séjour des particules est de 11 secondes pour cette synthèse, les particules sphériques devraient avoir un rayon de l'ordre de 6nm, soit un

diamètre de 12nm proche de la valeur moyenne expérimentale égale à 19nm (± 7 nm). Cependant, afin de déterminer ces valeurs de vitesses, les phénomènes d'agrégation et de brisure ont été négligés ce qui explique des valeurs plus faibles de la taille attendue des particules. Egalement, lors du calcul des vitesses, une hypothèse forte concernant la tension superficielle entre la surface des particules et l'eau supercritique a été faite ($\gamma = 0,01 \text{ J.m}^{-2}$). Or, il a été montré précédemment que la valeur de la sursaturation dans ces conditions de synthèse est très importante. La valeur de la vitesse de germination dans ces conditions est ainsi égale à la valeur maximale pour cette vitesse, soit :

$$r_n \approx r_{n,\max} \approx 10^{19} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

III.4. Bilan et perspectives sur la détermination des vitesses de germination et de croissance de nanoparticules de ZnO en milieu eau supercritique

Ainsi, une nouvelle méthodologie a été proposée dans ce chapitre afin de déterminer la solubilité des nanoparticules de ZnO en fonction de la température et de la pression. Cette méthodologie est applicable à d'autres matériaux. A partir de multiples prélèvements *in situ*, des analyses ICP-AES ont été menées afin de déterminer la concentration en zinc dissout dans la phase liquide. Une fois la solubilité calculée en fonction de la température, les résultats ont été comparés à ceux de la littérature. Les résultats de cette étude sont en accord avec ceux de la littérature (*Mudunkotuwa, 2011; David, 2012*) puisque des valeurs de concentration en zinc dissout du même ordre de grandeur sont observées. En se basant sur les travaux de Bénézeth *et al.* (*Bénézeth, 1999; Bénézeth, 2002*), le produit de solubilité de ZnO en milieu basique à 400°C sous 300bar a été déterminé. De plus, un mécanisme de croissance est proposé en se basant sur les observations expérimentales et sur la littérature quand à la germination et à la croissance des nanoparticules à base métallique en milieu solvothermal. Le mécanisme proposé par Layek *et al.* (*Layek, 2012*) pour la germination et la croissance de nanoparticules de ZnO en milieu méthanol avec une étape de germination, et deux étapes de croissance, l'une par attachement orienté (OA) et l'autre par mûrissement d'Ostwald (OR) semble être valable en milieu hydrothermal supercritique. Par la suite, les vitesses de germination et de croissance des nanoparticules de ZnO ont été déterminées à partir de la distribution de tailles en nombre, elle-même calculée à partir des observations MET. La vitesse de croissance estimée à $5,1 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ est en accord avec les valeurs utilisées par Zhou *et al.* dans son étude sur la formation des particules d'oxydes métalliques en milieu eau supercritique (*Zhou, 2013*). En ce qui concerne la vitesse de germination, la valeur de

$1,5.10^{19} \text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ est en accord avec celles observées dans la littérature puisqu'elle est comprise entre les valeurs observées par Vega-Poot *et al.* (de l'ordre de $10^{17} \text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et Segets *et al.* ($3,35.10^{25} \text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et est également proche de celles observées par Zhou *et al.* (entre 10^{21} et $10^{24} \text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) (Segets, 2009; Vega-Poot, 2010; Zhou, 2013).

Enfin, récemment, une étude portant sur la précipitation des nanoparticules de ZnO en milieu éthanol à température ambiante et à la pression atmosphérique a été publiée (Segets, 2012). Il s'agit de la corrélation des résultats expérimentaux avec un modèle de simulation prenant en compte les équations de bilan de population (PBE) ainsi que les étapes de formation des particules telles que la germination, la croissance par attachement orienté et par mûrissement d'Ostwald grâce à un programme dénommé PARSIVAL et développé par Wulkow *et al.* (Wulkow, 2001). Les auteurs ont ainsi mis en évidence que la croissance des particules de ZnO est dominée par l'attachement orienté de clusters cristallisés. Les résultats obtenus par la simulation sont en adéquation avec les résultats expérimentaux et prouvent que la croissance est limitée par l'attachement orienté. Ainsi, l'utilisation d'un tel modèle de simulation peut permettre de valider numériquement le mécanisme proposé dans cette étude. Cependant, il est indispensable de déterminer expérimentalement les ordres partiels de la réaction par rapport aux concentrations en précurseur et en base ainsi que la valeur de la tension superficielle γ en eau supercritique.

Une autre perspective à ce travail concerne l'évolution de la solubilité en fonction de la taille des particules. En effet, différentes études comme celles de Mundukotuwa *et al.* mettent en avant l'influence de la taille sur la solubilité des particules (Mudunkotuwa, 2011). Puisque le dispositif de synthèse en continu permet l'élaboration de particules avec des morphologies variées, il est important d'établir l'évolution de la solubilité avec ces morphologies variables afin de mieux comprendre les phénomènes qui prennent place lors de la germination des particules.

CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES

Conclusion et Perspectives

L'objectif initial de ce travail de thèse était de comprendre les mécanismes de germination et de croissance des nanoparticules d'oxydes métalliques en conditions eau supercritique en employant ZnO comme matériau « modèle ». La finalité de cette étude est le développement à l'échelle industrielle d'un procédé d'élaboration de matériaux nanostructurés en milieu SCW dont la morphologie, la taille et la distribution de tailles seront contrôlés. La production de ces nano-objets en grande quantité est nécessaire afin de répondre à la forte demande dans les secteurs de l'énergie, de la santé ou encore de la défense. Ainsi, l'élaboration de nanoparticules d'oxyde de zinc à l'aide du prototype à l'échelle du laboratoire a été étudiée en conciliant approche expérimentale et simulation numérique par CFD. Les paramètres de synthèse étudiés sont la pression, la température, le pH, la concentration de précurseur métallique, les débits de solution et enfin la nature chimique des précurseurs.

Il a ainsi été montré qu'il est possible de préparer la phase wulffingite ε -Zn(OH)₂ quasi-pure en modulant la pression à température ambiante. De plus, pour des températures comprises entre 210°C et 400°C couplées à une pression de 300bar, la germination des particules de ZnO est favorisée au détriment de la croissance expliquant la diminution en taille des particules. Enfin, à 400°C et 300bar, c'est-à-dire dans le domaine de l'eau supercritique, des particules de morphologie sphérique avec une taille inférieure à 20nm et une distribution resserrée sont obtenues.

L'ajout de KOH limite la croissance des particules de ZnO. Des conditions optimales de concentration en nitrate de zinc initiale et de pH (plus précisément du ratio des concentrations [KOH]/[Zn(II)]) existent pour la formation de nanoparticules isotropes. L'évolution de ces paramètres permet l'élaboration de bâtonnets dont la longueur varie de la centaine de nanomètres jusqu'à quelques microns. L'interprétation de ces résultats a permis d'établir 4 mécanismes régissant la croissance des cristaux de ZnO en condition hydrothermale étendue au domaine supercritique. Deux de ces mécanismes contrôlent la croissance des cristaux alors que les deux autres expliquent la diminution en taille dans certaines conditions. La Figure 94 résume l'influence des paramètres opératoires (P et T : Figure 94a ; ratio des concentrations [KOH]/[Zn(II)] : Figure 94b ; [Zn(II)] pour un ratio des concentrations fixe : Figure 94c) sur ces mécanismes et ainsi sur la morphologie et la taille des particules synthétisées.

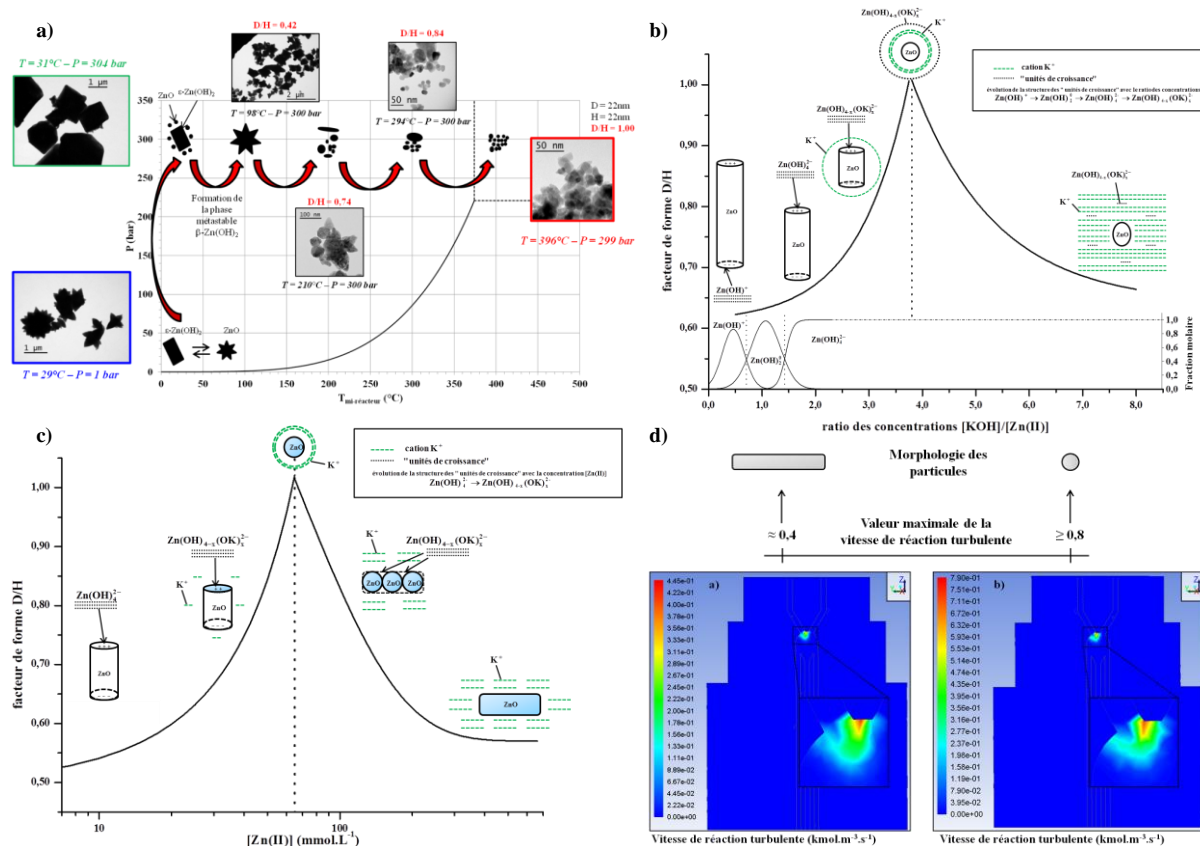


Figure 94: (a-c) Mécanismes de formation et de croissance de nanoparticules de ZnO proposés dans cette étude en fonction de : a) la pression et la température, b) du pH (ou ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$), c) de la concentration initiale en Zn(II) (ratio des concentrations constant et égal à 4) ; d) Corrélation entre les observations MET et les résultats de simulation numérique par CFD (Ansys Fluent 13.0) ; ces mécanismes sont présentés respectivement aux pages 132 (Figure 72), 133 (Figure 73), 135 (Figure 74) et 136 (Figure 75)

L'influence des conditions hydrodynamiques dans le prototype à l'échelle du laboratoire a été étudiée. Le temps de séjour des particules est modifié en interagissant sur les consignes de débits. L'augmentation du temps de séjour de 5,5s à 11s (estimation par la simulation) ne montre pas une influence importante sur la nanostructure des particules de ZnO, c'est-à-dire une morphologie sphérique ou quasi-sphérique avec une taille de l'ordre de 20nm. Une augmentation du temps de séjour au-delà de 11s révèle une croissance anisotrope des particules. Une modification de l'un des débits favorise la croissance et/ou l'anisotropie des cristaux par une modification simultanée du temps de séjour et de la température en zone de mélange.

Enfin, l'influence de la nature chimique des précurseurs sur la nanostructure des poudres a été étudiée dans les conditions de synthèse des nanoparticules sphériques de 20nm déterminées pour le système $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-KOH}$. Des particules avec une morphologie identique et des tailles proches sont observées quelque soit le précurseur métallique (nitrate/acétate/sulfate de zinc) en milieu KOH ou NaOH. Par contre, l'ajout de LiOH montre

un comportement plus complexe de par la prédisposition des atomes de lithium à incorporer la structure du ZnO (en substitution des atomes de Zn ou en insertion).

En parallèle de cette étude expérimentale, un modèle de simulation CFD a été développé pour la formation des nanoparticules. Ce modèle prend en compte la turbulence due à l'écoulement des fluides avec le modèle k- ϵ standard. Les échanges de matière, de chaleur ainsi que la réaction chimique sont pris en compte à l'aide du modèle *Eddy-Dissipation*. Le modèle eulérien (méthode Euler-Euler) est utilisé pour simuler les interactions entre les phases dans l'écoulement diphasique eau supercritique-nanoparticules. Enfin les équations du bilan de population sont résolues par la méthode de discrétisation. Grâce à ce modèle, il a été possible d'identifier numériquement la zone de réaction. De plus, une corrélation entre le profil de vitesse de réaction turbulente et la morphologie des particules a été mise en évidence (Figure 94d). Ainsi, la corrélation entre l'approche expérimentale et la simulation numérique a permis de conclure sur l'influence des paramètres opératoires sur la germination et la croissance des nanoparticules de ZnO.

Enfin, une méthodologie pour la détermination de la solubilité des nanoparticules de ZnO en fonction de la température et de la pression a été mise en place à l'aide d'un réacteur Batch « instrumenté ». La concentration en zinc dissout en solution est mesurée par analyse ICP-AES. Cette analyse est réalisée sur la phase liquide obtenue par filtrage de la phase solide pendant le prélèvement dans le réacteur. La concentration en zinc dissout correspond à la solubilité de ZnO dans le milieu à la température T et à la pression P. A partir de ces résultats, le produit de solubilité de ZnO à 400°C et 300bar a été calculé permettant ainsi d'estimer les vitesses de germination et de croissance des nanoparticules de ZnO dans les conditions de la synthèse. Ainsi, une vitesse de germination proche de $10^{19} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et une vitesse de croissance de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été déterminées. Ces vitesses sont cohérentes avec l'obtention de particules de tailles inférieure à 20nm et de morphologie sphérique dans ces conditions.

Ainsi, cette étude a permis de décrire les phénomènes qui interviennent dans la germination et la croissance des nanoparticules de ZnO en milieu eau supercritique ainsi que l'influence des paramètres de synthèse sur ces derniers. Cependant, une étude plus approfondie sur l'effet de chacune des bases en fonction de leur concentration doit être envisagée afin de mieux comprendre les interactions du milieu de synthèse sur les mécanismes de croissance de ZnO en tenant compte de la nature du contre-ion de la base. Dans ce but, des expériences ont été réalisées en utilisant une base faible, NH_4OH , en

remplacement de KOH. Les premiers résultats montrent que la concentration en zinc en présence de NH_4OH influe sur la croissance des particules alors le ratio des concentrations ($[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{Zn(II)}]$) a un effet sur la morphologie de ces dernières. La Figure 95 illustre ces phénomènes qui sont dus au type d'espèces solubles présentes en solution. Zhang *et al.* ont montré que l'unité de croissance en présence d'une base faible n'est plus uniquement Zn(OH)_4^{2-} , mais qu'une certaine quantité de $\text{Zn(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ est présente (Zhang, 2011b). Cette nouvelle espèce polaire de géométrie tétraédrique est plus facilement adsorbée sur les faces parallèles à la direction $[0001]$ favorisant ainsi la croissance dans les directions perpendiculaires à l'axe \vec{c} du cristal. La formation de complexes ammoniacaux du type $\text{Zn(NH}_3)_x^{2+}$ a déjà été reportée dans les mécanismes de formation de ZnO en présence de NH_4OH (Yu, 2007).

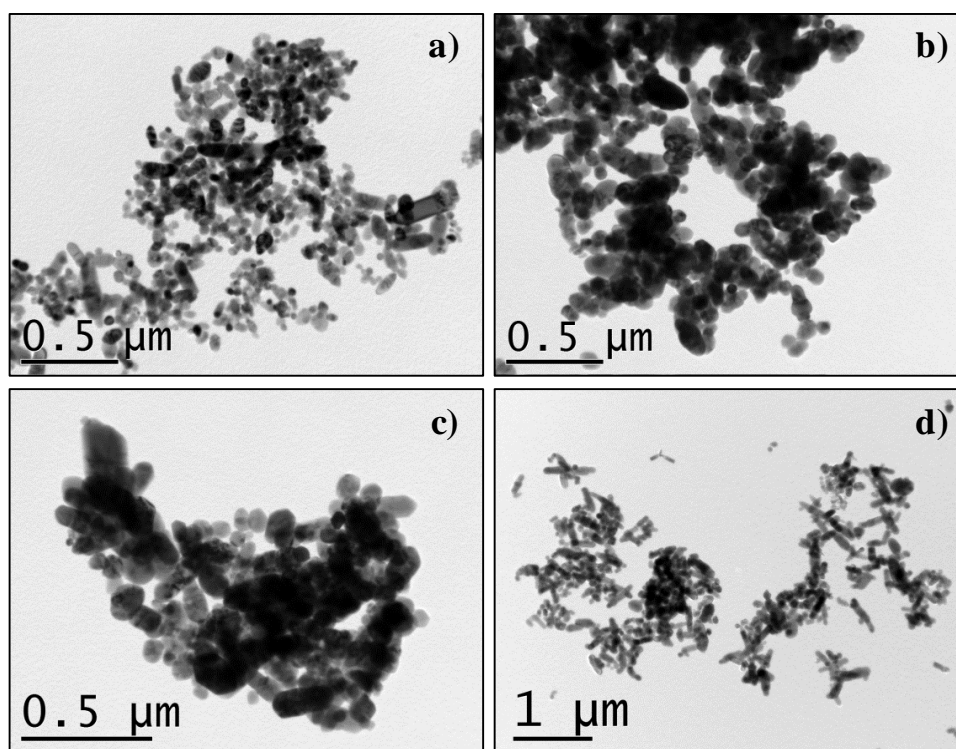


Figure 95: Clichés MET illustrant l'évolution de morphologie et de taille des particules préparées à partir de NH_4OH et de $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec un ratio des concentrations de 10 (a-c) et de 4 (d) et $[\text{Zn(II)}] = 0,01\text{M}$ (a), $0,1\text{M}$ (b), $0,3\text{M}$ (c) et $0,06\text{M}$ (d)

Concernant la simulation numérique, des améliorations doivent être apportées au modèle afin de conférer à la simulation un caractère prédictif. Le remplacement de la méthode de discrétisation par la méthode DQMOM permettrait de déterminer précisément la distribution, même si elle est multimodale, à partir du calcul des moments (Zucca, 2007). De plus, en se basant sur une étude récente menée par Segets *et al.* (Segets, 2012) et en intégrant les valeurs de vitesse de germination et de croissance propre à notre système, il serait possible de prendre

en compte les mécanismes de croissance par attachement orienté et par mûrissement d'Ostwald grâce à l'utilisation du logiciel Parsival[®].

Une autre perspective à ce travail concerne l'évolution de la solubilité en fonction de la taille des particules. En effet, différentes études comme celles de Mudunkotuwa mettent en avant l'influence de la taille sur la solubilité des particules (*Mudunkotuwa, 2011*). Puisque le dispositif de synthèse en continu permet l'élaboration de particules avec des morphologies variées, il est important d'établir l'évolution de la solubilité en fonction de la morphologie des nanoparticules afin de mieux comprendre les phénomènes qui prennent place lors de la formation des particules.

Dans le but de valider les résultats de ces travaux, une nouvelle étude portant sur la formation d'autres oxydes métalliques en milieu eau supercritique doit être envisagée. En effet, l'étude devrait porter sur l'élaboration d'un matériau de type Me_xO_y pour lequel le cation métallique possède plusieurs degrés d'oxydation ($\text{Me}^{\alpha+}$ avec $\alpha = 1, 2, 3, 4, \dots$). Il serait ainsi possible d'observer la formation de différents oxydes métalliques tels Me_2O ($\alpha=1$), MeO ($\alpha=2$), Me_2O_3 ($\alpha=3$) ou encore MeO_2 ($\alpha=4$). Ainsi, les oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO) et de cérium (Ce_2O_3 et CeO_2) pourraient être de bons candidats pour cette étude, d'autant plus que chaque oxyde possède une structure cristallographique différente des autres oxydes ($\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow$ cubique et $\text{CuO} \rightarrow$ monoclinique ; $\text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow$ hexagonal et $\text{CeO}_2 \rightarrow$ cubique).

ANNEXES

ANNEXE 1 : variations des propriétés de l'eau en fonction de T

Les propriétés de l'eau (viscosité, conductivité thermique, capacité thermique massique et masse volumique) sont calculées grâce aux équations empiriques déterminées à 25MPa sur la gamme de température 273-773K (*United Kingdom Committee on the Properties of Steam, 1970*) puis sont incluses dans le logiciel Ansys Fluent.

➤ **viscosité :**

$$\mu = 5,58433.10^{-18}T^6 - 1,86241.10^{-14}T^5 + 2,55555.10^{-11}T^4 - 1,84661.10^{-8}T^3 \\ + 7,41271.10^{-6}T^2 - 1,56892.10^{-3}T + 1,37204.10^{-1}$$

➤ **conductivité thermique :**

- $273,15 \leq T \text{ (K)} \leq 663,15$

$$\lambda = -1,524484.10^{-10}T^4 + 2,733963.10^{-7}T^3 - 1,848425.10^{-4}T^2 + 5,550075.10^{-2}T \\ - 5,520224$$

- $663,15 \leq T \text{ (K)} \leq 665,15$

$$\lambda = -3,495.10^{-2}T + 23,4226$$

- $665,15 \leq T \text{ (K)} \leq 773,15$

$$\lambda = -8,566434.10^{-8}T^3 + 1,942011.10^{-4}T^2 - 1,468372.10^{-1}T - 3,713425.10^1$$

➤ **capacité thermique massique :**

- $273,15 \leq T \text{ (K)} \leq 653,15$

$$c_p = 2,604319.10^{-10}T^6 - 6,944299.10^{-7}T^5 + 7,607274.10^{-4}T^4 - 4,377805.10^{-1}T^3 \\ + 1,394655.10^2T^2 - 2,330361.10^4T + 1,598759.10^6$$

- $653,15 \leq T \text{ (K)} \leq 654,15$

$$c_p = 2,92181.10^4T - 1,907073.10^7$$

- $654,15 \leq T \text{ (K)} \leq 773,15$

$$c_p = 8,897636.10^{-4}T^4 - 2,630512T^3 + 2,914883.10^3T^2 - 1,43486.10^6T \\ + 2,46748.10^8$$

➤ *masse volumique :*

- $273,15 \leq T \text{ (K)} \leq 671,15$

$$\rho = -1,39438.10^{-9}T^5 + 3,070396.10^{-6}T^4 - 2,656259.10^{-3}T^3 + 1,125331T^2 \\ - 2,337063.10^2T + 2,006616.10^4$$

- $671,15 \leq T \text{ (K)} \leq 673,15$

$$\rho = 3,75T + 2,7006125.10^3$$

- $673,15 \leq T \text{ (K)} \leq 773,15$

$$\rho = 1,310056.10^{-2}T^2 - 19,73398.10^1T + 7,52399.10^3$$

Ces données sont entrées dans le logiciel grâce à une fonction utilisateur nommée UDF (*user defined function*).

ANNEXE 2 : calcul des vitesses de germination et de croissance à partir de la distribution granulométrique

La fonction de distribution en nombre des particules $\Psi(L)$ dans le cas d'un cristalliseur ouvert agité s'exprime :

$$\frac{d(V \Psi(L))}{dt} + Q_S \Psi(L) + V r_{Br} + \frac{d(V G \Psi(L))}{dL} = Q_E \Psi_E + V r_{Ag} + V r_n \delta(L - L^*)$$

Où $d(V \Psi(L))/dt$ est le terme d'accumulation, $Q_E \Psi_E$ et $Q_S \Psi(L)$ les nombres de particules en entrée et en sortie, $V r_{Ag}$ et $V r_{Br}$ les termes d'agglomération et de brisure (*breakage*), $d(V G \Psi(L))/dL$ le terme de croissance, et $V r_n \delta(L - L^*)$ le terme de germination.

Il est possible d'extrapoler ce modèle au cas du réacteur continu en formulant les hypothèses suivantes :

- Pas d'agglomération ni de brisure (*breakage*)
- Vitesse de croissance indépendante des classes de taille de la distribution
- Pas d'évolution de la distribution en fonction du temps (procédés continus)
- Régime permanent (le débit d'entrée égal au débit de sortie)

Alors la fonction de distribution en nombre des particules $\Psi(L)$ s'exprime :

$$G \frac{d(\Psi(L))}{dL} = \frac{Q}{V} \Psi(L) + r_n \delta(L - L^*)$$

Equation pour laquelle la solution s'écrit :

$$\Psi(L) = \frac{r_n}{G} \exp\left(-\frac{L Q}{G V}\right)$$

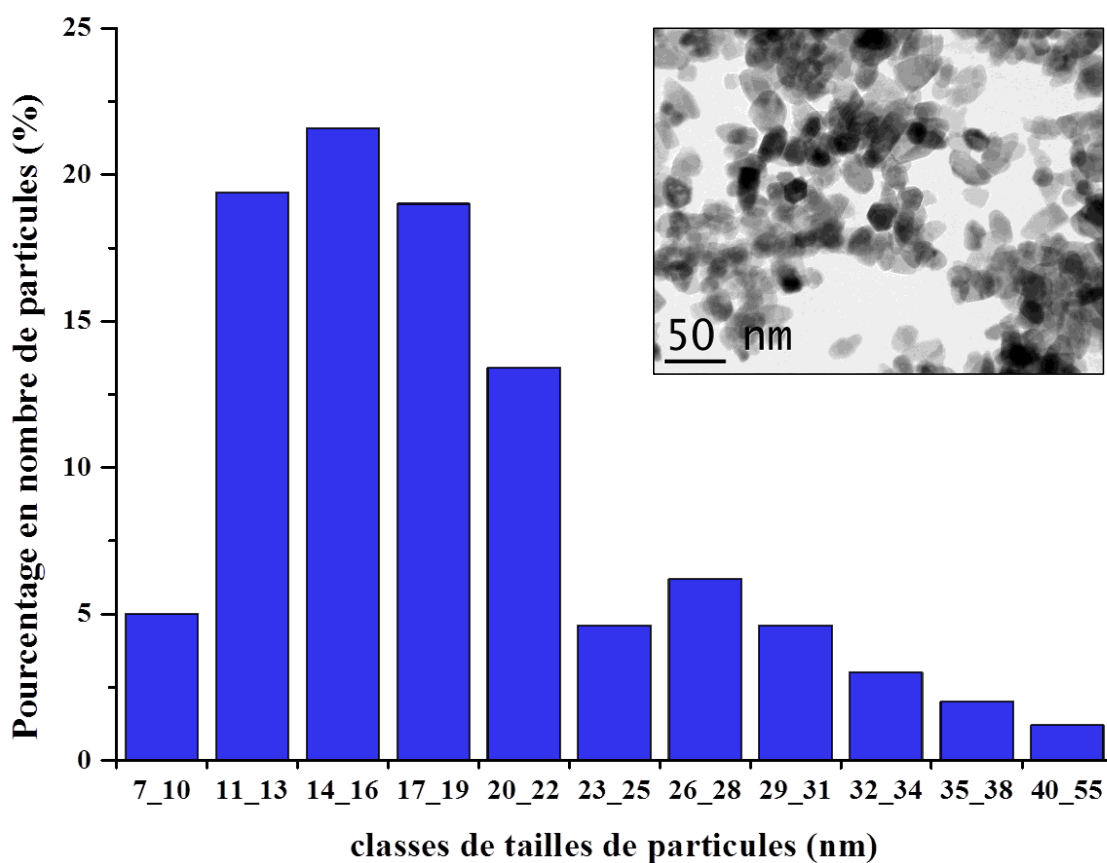
Ainsi, en traçant $\ln \Psi(L) = f(L)$, il est possible d'avoir accès aux valeurs de vitesse de germination r_n et de croissance G . La pente est donc égale à $Q/(G.V)$ avec Q le débit et V le volume de suspension et l'ordonnée à l'origine correspond au rapport des deux vitesses r_n/G .

L'exemple suivant concerne la formation des nanoparticules de ZnO dans les conditions de l'expérience 14 pour laquelle des analyses MET ont été réalisés afin de compter les tailles

de 500 particules élémentaires. Des classes de tailles sont créées et le nombre de particules N_i dont la taille est incluse dans la classe i est calculé :

nombre	gamme de taille (nm)
25	7_10
97	11_13
108	14_16
95	17_19
67	20_22
23	23_25
31	26_28
23	29_31
15	32_34
10	35_38
6	40_55

On obtient ainsi la distribution suivante :



Pour chaque classe de taille L_i , il est possible de calculer la largeur de la classe :

$$\Delta L_i = L_i - L_{i-1}$$

Soit pour la classe 29-31nm, $\Delta L_i = 31 - 29 = 3\text{nm}$. La valeur moyenne de cette classe est :

$$\bar{L}_i = (L_i + L_{i-1})/2$$

$$\bar{L}_i = \left(\frac{31 + 29}{2} \right) = 30\text{nm}$$

La masse moyenne en particules est calculée par la relation suivante en considérant des particules sphériques:

$$\Delta M_i = (V_{\text{particules}} \times \rho_c) \times N = \frac{\pi}{6} \times (\bar{L}_i)^3 \times \rho_c \times N_i$$

$$\Delta M_i = \frac{\pi}{6} \times (30.10^{-9})^3 \times (5,606.10^6) \times 23 = 1,82.10^{-15}\text{g}$$

Soit une masse totale en particules :

$$M_0 = \sum_i \Delta M_i = 1,45.10^{-14}\text{g}$$

D'où une distribution de tailles en masse :

$$g(\bar{L}_i) = (\Delta M_i / M_0) \cdot \Delta L_i = \left(\frac{1,82.10^{-15} / 1,45.10^{-14}}{3.10^{-9}} \right) = 6,29.10^7\text{g}$$

Or, pour cette expérience la charge en solide c_c est calculée à partir de la masse théorique de ZnO pour cette synthèse et du volume théorique de solution récupérée (3L) :

$$c_c = \frac{m_{\text{théorique}}}{V_{\text{théorique}}} = \frac{\frac{m_{\text{précurseur}}}{M_{\text{précurseur}}} \times M_{\text{ZnO}}}{3 \times V_{\text{initial}}} = \frac{\frac{18,86}{297,48} \times 81,48}{3 \times 1.10^{-3}} = 1722 \text{ g.m}^{-3}$$

La distribution de tailles en nombre s'exprime donc :

$$\Psi(L_i) = c_c / \left(\frac{\pi}{6} \rho_c \right) \times g(\bar{L}_i) / (\bar{L}_i)^3$$

$$\Psi(30\text{nm}) = 1722 / \left(\frac{\pi}{6} \times 5,606.10^{-6} \right) \times 6,29.10^7 / (30.10^{-9})^3 = 1,37.10^{27} \text{ particules}$$

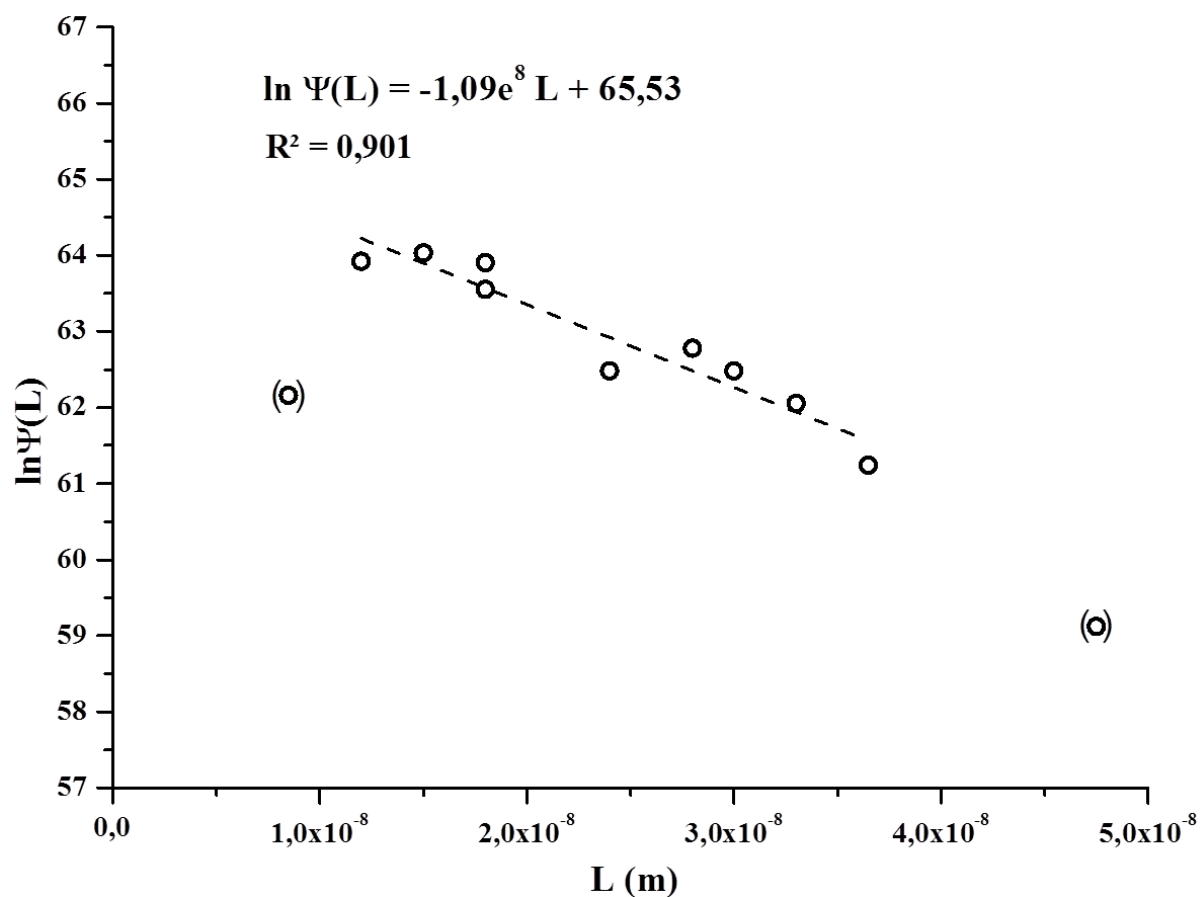
$$\ln \Psi(30\text{nm}) = 62,48$$

Le tableau suivant peut ainsi être dressé :

Nombre N_i	classe de taille L_i (nm)	ΔL_i (m)	\bar{L}_i (m)	ΔM_i (g)	$g(\bar{L}_i)$	Ψ_L	$\ln \Psi_L$
25	7_10	$3,00 \cdot 10^{-9}$	$8,50 \cdot 10^{-9}$	$4,51 \cdot 10^{-17}$	$1,04 \cdot 10^6$	$9,90 \cdot 10^{26}$	62,16
97	11_13	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	$4,92 \cdot 10^{-16}$	$1,70 \cdot 10^7$	$5,76 \cdot 10^{27}$	63,92
108	14_16	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-15}$	$3,69 \cdot 10^7$	$6,41 \cdot 10^{27}$	64,03
95	17_19	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-15}$	$5,61 \cdot 10^7$	$5,64 \cdot 10^{27}$	63,90
67	20_22	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$2,10 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-15}$	$6,28 \cdot 10^7$	$3,98 \cdot 10^{27}$	63,55
23	23_25	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$2,40 \cdot 10^{-8}$	$9,33 \cdot 10^{-16}$	$3,22 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^{27}$	62,48
31	26_28	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$2,70 \cdot 10^{-8}$	$1,79 \cdot 10^{-15}$	$6,18 \cdot 10^7$	$1,84 \cdot 10^{27}$	62,78
23	29_31	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$3,00 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-15}$	$6,29 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^{27}$	62,48
15	32_34	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$3,30 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-15}$	$5,46 \cdot 10^7$	$8,91 \cdot 10^{26}$	62,05
10	35_38	$3,00 \cdot 10^{-9}$	$3,65 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-15}$	$3,28 \cdot 10^7$	$3,96 \cdot 10^{26}$	61,24
6	40_55	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$4,75 \cdot 10^{-8}$	$1,89 \cdot 10^{-15}$	$8,68 \cdot 10^6$	$4,75 \cdot 10^{25}$	59,12

Or, la relation suivante lie le logarithme de la distribution de tailles en nombre et les vitesses de germination et de croissance telle que :

$$\ln \Psi(L) = \ln \frac{r_n}{G} - \frac{Q}{G V_{\text{réacteur}}} \times L$$



$$Q = 60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } V_{\text{réacteur}} = 18,07 \text{ cm}^3.$$

Soit :

$$\frac{r_n}{G} = 65,53 \text{ m}^{-4} \text{ et } \frac{Q}{G V_{\text{réacteur}}} = 1,09 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

D'où

$$\mathbf{G = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\mathbf{r_n = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$$

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- Adschiri, T., Hakuta, Y., Arai, K., *Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions*, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39 (2000), 4901.
- Adschiri, T., Hakuta, Y., Kanamura, K. *et al.*, *Continuous production of LiCoO_2 fine crystals for lithium batteries by hydrothermal synthesis under supercritical condition*, **High Pressure Research**, 20 (2001a), 373.
- Adschiri, T., Hakuta, Y., Sue, K. *et al.*, *Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions*, **Journal of Nanoparticle Research**, 3 (2001b), 227.
- Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K., *Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water*, **Journal of the American Ceramic Society**, 75 (1992a), 1019.
- Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K., *Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water*, **Journal of the American Ceramic Society**, 75 (1992b), 2615.
- Adschiri, T., Lee, Y.-W., Goto, M. *et al.*, *Green materials synthesis with supercritical water*, **Green Chemistry**, 13 (2011), 1380.
- Adschiri, T., Takami, S., Minami, K. *et al.*, *Super hybrid materials*, in **Advanced Materials and Nanotechnology**, B. J. Ruck and T. Kemmitt, Stafa-Zurich, Trans Tech Publications Ltd, 700, (2012) 145.
- Aimable, A., (2007), *Synthèse hydrothermale en continu et en conditions supercritiques du matériau d'électrode positive des batteries Li-ion LiFePO_4 : du matériau au procédé*, Université de Bourgogne, PhD Thesis
- Aimable, A., Aymes, D., Bernard, F. *et al.*, *Characteristics of LiFePO_4 obtained through a one step continuous hydrothermal synthesis process working in supercritical water*, **Solid State Ionics**, 180 (2009a), 861.
- Aimable, A., Muhr, H., Gentric, C. *et al.*, *Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanopowders in supercritical water: Towards a better control of the process*, **Powder Technology**, 190 (2009b), 99.
- Aimable, A., Xin, B., Millot, N. *et al.*, *Continuous hydrothermal synthesis of nanometric BaZrO_3 in supercritical water*, **Journal of Solid State Chemistry**, 181 (2008), 183.
- Akiyama, Y., Takada, M., Fukumori, A. *et al.*, *Effect of ZrO_2 addition on tolerance characteristics of the electrical degradation of ZnO varistors*, **Electrical Engineering in Japan**, 179 (2012), 11.
- Akroyd, J., Smith, A.J., Shirley, R. *et al.*, *A coupled CFD-population balance approach for nanoparticle synthesis in turbulent reacting flows*, **Chemical Engineering Science**, 66 (2011), 3792.

- Aksomaityte, G., Poliakoff, M., Lester, E., *The production and formulation of silver nanoparticles using continuous hydrothermal synthesis*, **Chemical Engineering Science**, 85 (2013), 2.
- Alarcon-Llado, E., Cusco, R., Artus, L. *et al.*, *Raman scattering of quasimodes in ZnO*, **Journal of Physics-Condensed Matter**, 20 (2008), 4.
- Alder, B.J., Wainwright, T.E., *Studies in molecular dynamics. II. Behavior of a small number of elastic spheres*, **The Journal of Chemical Physics**, 33 (1960), 1439.
- Anikeev, V.I., *Hydrothermal synthesis of metal oxide nano- and microparticles in supercritical water*, **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 85 (2011), 377.
- Ariane, M., (2008), *Rapport Interne: Détermination de la vitesse de nucléation des nanoparticules de ZnO*, Laboratoire ICB (Equipe MaNaPI)
- Armellini, F.J., Teste, J.W., *Experimental methods for studying salt nucleation and growth from supercritical water*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 4 (1991), 254.
- Atashfaraz, M., Shariaty-Niassar, M., Ohara, S. *et al.*, *Effect of titanium dioxide solubility on the formation of BaTiO₃ nanoparticles in supercritical water*, **Fluid Phase Equilibria**, 257 (2007), 233.
- Audebrand, N., Auffredic, J.-P., Louër, D., *X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites obtained from thermal decomposition of four precursors. General concepts on precursor-dependent microstructural properties*, **Journal of American Ceramic Society**, 10 (1998), 2450.
- Audétat, A., Keppler, H., *Solubility of rutile in subduction zone fluids, as determined by experiments in the hydrothermal diamond anvil cell*, **Earth and Planetary Science Letters**, 232 (2005), 393.
- Aymes, D., Ariane, M., Bernard, F. *et al.*, *Synthèse de particules par thermohydrolyse de précurseurs minéraux*, (07/2009), Inpi, Patent number.
- Aymes, D., Ariane, M., Bernard, F. *et al.*, *Counter-current flow reactor with heat transfer for hydrothermolytic synthesis*, (2011), Patent number **WO 2011010056 A1**.
- Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Reveron, H. *et al.*, *Review of supercritical fluids in inorganic materials science*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 38 (2006), 242.
- Badger "Zinc oxide sunscreen & nanoparticles." from <http://www.badgerbalm.com/s-33-zinc-oxide-sunscreen-nanoparticles.aspx>.
- Baes, C.F.J., Mesmer, R.E., *The hydrolysis of cations*, **1976**, Wiley-Interscience.
- Baldyga, J., Kubicki, D., Shekunov, B.Y. *et al.*, *Mixing effects on particle formation in supercritical fluids*, **Chemical Engineering Research and Design**, 88 (2010), 1131.

- Baldyga, J., Orciuch, W., *Closure method for precipitation in inhomogeneous turbulence*, 14th International Symposium on Industrial Crystallization, (1999), University of Cambridge.
- Baldyga, J., Orciuch, W., *Barium sulphate precipitation in a pipe - an experimental study and CFD modelling*, Chemical Engineering Science, 56 (2001), 2435.
- Bandura, A.V., Lvov, S.N., *The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 35 (2006), 15.
- Barbier, E., Coste, M., Genin, A. *et al.*, *Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of gypsum*, Chemical Engineering Science, 64 (2009), 363.
- Barthel, J., Gores, H.J., *Solution Chemistry: A Cutting Edge in Modern Electrochemical Technology*, in Chemistry of nonaqueous solutions: current progress, G. Mamantov and A. I. Popov, New York, VCH-Wiley, (1994) 1.
- Baruah, S., Dutta, J., *Hydrothermal growth of ZnO nanostructures*, Science and Technology of Advanced Materials, 10 (2009a), 013001.
- Baruah, S., Dutta, J., *pH-dependent growth of zinc oxide nanorods*, Journal of Crystal Growth, 311 (2009b), 2549.
- Bayraktar, E., Mierka, O., Platte, F. *et al.*, *Numerical aspects and implementation of population balance equations coupled with turbulent fluid dynamics*, Computers & Chemical Engineering, 35 (2011), 2204.
- Bazarkina, E.F., Pokrovski, G.S., Zotov, A.V. *et al.*, *Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids*, Chemical Geology, 276 (2010), 1.
- Becker, J., Bremholm, M., Tyrsted, C. *et al.*, *Experimental setup for in situ X-ray SAXS/WAXS/PDF studies of the formation and growth of nanoparticles in near- and supercritical fluids*, Journal of Applied Crystallography, 43 (2010), 729.
- Becker, R., Döring, W., *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, Annalen der Physik, 416 (1935), 719.
- Belt, R.F., Dharmarajan, R., Puttbach, R.C. *et al.*, (1976), *Research on crystal growth of optical and laser materials*, Litton Syst. Inc.
- Bénézech, P., Palmer, D.A., Wesolowski, D.J., *The solubility of zinc oxide in 0.03 m NaTr as a function of temperature, with in situ pH measurement*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 (1999), 1571.
- Bénézech, P., Palmer, D.A., Wesolowski, D.J. *et al.*, *New measurements of the solubility of zinc oxide from 150 to 350°C*, Journal of Solution Chemistry, 31 (2002), 947.
- Blood, P.J., Denyer, J.P., Azzopardi, B.J. *et al.*, *A versatile flow visualisation technique for quantifying mixing in a binary system: application to continuous supercritical water hydrothermal synthesis (SWHS)*, Chemical Engineering Science, 59 (2004), 2853.

- Bonasewicz, P., Hirschwald, W., *Photoconductivity and photosorption [in zinc oxide]*, **Current Topics in Material Science**, 7 (1981), 410.
- Boppella, R., Anjaneyulu, K., Basak, P. *et al.*, *Facile synthesis of face oriented ZnO crystals: Tunable polar facets and shape induced enhanced photocatalytic performance*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 117 (2013), 4597.
- Bozbag, S.E., Erkey, C., *Supercritical fluids in fuel cell research and development*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 62 (2012), 1.
- Bristow, S., Shekunov, T., Shekunov, B.Y. *et al.*, *Analysis of the supersaturation and precipitation process with supercritical CO₂*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 21 (2001), 257.
- Brown, H.E., *Zinc oxide rediscovered*, **1957**, New Jersey Zinc Company.
- Brunner, G., *Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 47 (2009), 382.
- Brunner, G., *Applications of supercritical fluids*, in *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, J. M. Prausnitz, M. F. Doherty and M. A. Segalman, Palo Alto, Annual Reviews, 1, (**2010**) 321.
- Byrappa, K., Adschiri, T., *Hydrothermal technology for nanotechnology*, **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, 53 (2007), 117.
- Byrappa, K., Ohara, S., Adschiri, T., *Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - Towards biomedical applications*, **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60 (2008), 299.
- Byrappa, K., Yoshimura, M. (**2001**). *Handbook of hydrothermal technology - A technology for crystal growth and materials processing*, William Andrew Publishing/Noyes.
- Cabañas, A., Darr, J.A., Lester, E. *et al.*, *A continuous and clean one-step synthesis of nanoparticulate Ce_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions in near-critical water*, **Chemical Communications** (2000), 901.
- Cabañas, A., Darr, J.A., Lester, E. *et al.*, *Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nanoparticulate Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0-1) solid solutions*, **Journal of Materials Chemistry**, 11 (2001), 561.
- Cabañas, A., Li, J., Blood, P. *et al.*, *Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminum garnet in supercritical water-ethanol mixtures*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 40 (2007), 284.
- Cansell, F., Aymonier, C., *Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 47 (2009), 508.

- Cansell, F., Chevalier, B., Demourgues, A. *et al.*, *Supercritical fluid processing: A new route for materials synthesis*, **Journal of Materials Chemistry**, 9 (1999), 67.
- Chang, K.-C., Tsai, T.-M., Chang, T.-C. *et al.*, *Low-temperature synthesis of ZnO nanotubes by supercritical CO₂ fluid treatment*, **Electrochemical and Solid-State Letters**, 14 (2011), K47.
- Chao, R.R., Mulvaney, S.J., Sanson, D.R. *et al.*, *Supercritical CO₂ extraction of annatto (Bixa orellana) pigments and some characteristics of the color extracts*, **Journal of Food Science**, 56 (1991), 80.
- Chapman, S., Cowling, T.G., *The mathematical theory of non-uniform gases : an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*, **1990**, Cambridge, Cambridge University Press.
- Chehroudi, B., *Supercritical fluids: Nanotechnology and select emerging applications*, **Combustion Science and Technology**, 178 (2006), 555.
- Chen, D., Jiao, X., Cheng, G., *Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies*, **Solid State Communications**, 113 (1999), 363.
- Chen, M., Ma, C.Y., Mahmud, T. *et al.*, *Modelling and simulation of continuous hydrothermal flow synthesis process for nano-materials manufacture*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 59 (2011), 131.
- Chen, Q.S., Prasad, V., Hu, W.R., *Modeling of ammonothermal growth of nitrides*, **Journal of Crystal Growth**, 258 (2003), 181.
- Chen, X.-l., Wang, F., Geng, X.-h. *et al.*, *Natively textured surface Al-doped ZnO-TCO layers with gradual oxygen growth for thin film solar cells via magnetron sputtering*, **Applied Surface Science**, 258 (2012), 4092.
- Chen, Y.C., Shen, C.Y., Chen, H.Z. *et al.*, *Grain-growth and electrical-properties in ZnO varistors with various valence states of additions*, **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, 30 (1991), 84.
- Chittofrati, A., Matijevic, E., *Uniform particles of zinc oxide of different morphologies*, **Colloids and Surfaces**, 48 (1990), 65.
- Choi, C.-H., Su, Y.-W., Chang, C.-h., *Effects of fluid flow on the growth and assembly of ZnO nanocrystals in a continuous flow microreactor*, **CrystEngComm**, 15 (2013), 3326.
- Choi, H., Veriansyah, B., Kim, J. *et al.*, *Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 52 (2010a), 285.
- Choi, Y.S., Kang, J.W., Hwang, D.K. *et al.*, *Recent Advances in ZnO-Based Light-Emitting Diodes*, **IEEE Transactions on Electron Devices**, 57 (2010b), 26.
- Choudhury, D., *Introduction to the renormalization group method and turbulence modeling*, **1993**, Fluent Incorporated.

- Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G. *et al.*, *Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts*, **Applied Physics Letters**, 81 (2002), 1869.
- Crowe, C., Sommerfield, M., Yutaka Tsuji, (1997), *Multiphase flows with droplets and particles*, CRC Press.
- Dacles-Mariani, J., Zilliac, G.G., Chow, J.S. *et al.*, *Numerical/experimental study of a wingtip vortex in the near field*, **AIAA Journal**, 33 (1995), 1561.
- David, C.A., Galceran, J., Rey-Castro, C. *et al.*, *Dissolution kinetics and solubility of ZnO nanoparticles followed by AGNES*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 116 (2012), 11758.
- Davies, O.R., Lewis, A.L., Whitaker, M.J. *et al.*, *Applications of supercritical CO₂ in the fabrication of polymer systems for drug delivery and tissue engineering*, **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60 (2008), 373.
- Davolos, M.R., Feliciano, S., Pires, A.M. *et al.*, *Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide*, **Journal of Solid State Chemistry**, 171 (2003), 268.
- Dean, J.R., Khundker, S., *Extraction of pharmaceuticals using pressurised carbon dioxide*, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 15 (1997), 875.
- Debenedetti, P.G., *Homogeneous nucleation in supercritical fluids*, **American Institute of Chemical Engineers**, 36 (1990), 1289.
- Degen, A., Kosec, M., *Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution*, **Journal of the European Ceramic Society**, 20 (2000), 667.
- Dem'yanets, L.N., Kostomarov, D.V., Kuz'mina, I.P., *Chemistry and kinetics of ZnO growth from alkaline hydrothermal solutions*, **Inorganic Materials**, 38 (2002), 124.
- Demianets, L.N., Kostomarov, D.V., *Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions*, **Annales de Chimie Science des Matériaux**, 26 (2001), 193.
- Demoisson, F., Ariane, M., Leybros, A. *et al.*, *Design of a reactor operating in supercritical water conditions using CFD simulations. Examples of synthesized nanomaterials*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 58 (2011a), 371.
- Demoisson, F., Ariane, M., Piolet, R. *et al.*, *Original supercritical water device for continuous production of nanopowders*, **Advanced Engineering Materials**, 13 (2011b), 487.
- Demoisson, F., Ariane, M., Saviot, L., *Acoustic vibrations of monoclinic zirconia nanocrystals*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 115 (2011c), 14571.
- Di Pasquale, N., Marchisio, D.L., Barresi, A.A., *Model validation for precipitation in solvent-displacement processes*, **Chemical Engineering Science**, 84 (2012), 671.

- Ding, J., Gidaspow, D., *A bubbling fluidization model using kinetic theory of granular flow*, **AIChE Journal**, 36 (1990), 523.
- Dirkse, T.P., Postmus, C., Vandenbosch, R., *A study of alkaline solutions of zinc oxide*, **Journal of the American Chemical Society**, 76 (1954), 6022.
- Dodge, L.G., Schwalb, J.A., *Fuel spray evolution: Comparison of experiment and CFD simulation of nonevaporating spray*, **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, 111 (1989), 15.
- Dolejš, D., Manning, C.E., *Thermodynamic model for mineral solubility in aqueous fluids: theory, calibration and application to model fluid-flow systems*, **Geofluids**, 10 (2010), 20.
- Dransfield, G.P., *Inorganic sunscreens*, **Radiation Protection Dosimetry**, 91 (2000), 271.
- Du, D., Srolovitz, D.J., Coltrin, M.E. *et al.*, *Systematic prediction of kinetically limited crystal growth morphologies*, **Physical Review Letters**, 95 (2005), 155503.
- Du, L., Kelly, J.Y., Roberts, G.W. *et al.*, *Fluoropolymer synthesis in supercritical carbon dioxide*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 47 (2009), 447.
- Du, Q.G., Alagappan, G., Dai, H. *et al.*, *UV-blocking ZnO nanostructure anti-reflective coatings*, **Optics Communications**, 285 (2012), 3238.
- Dutournie, P., Mercadier, J., Cezac, P., *Simulation of a tubular reactor for supercritical water oxidation*, **Récents Progrès en Génie Procédés**, 13 (1999), 407.
- Elghobashi, S., Truesdell, G.C., *On the two-way interaction between homogeneous turbulence and dispersed solid particles. I. Turbulence modification*, **Physics of Fluids A**, 5 (1993), 1790.
- Erdemir, D., Lee, A.Y., Myerson, A.S., *Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models*, **Accounts of Chemical Research**, 42 (2009), 621.
- Essemiani, K., de Traversay, C., *Optimisation of the flocculation process using computational fluid dynamics*, **Chemical Water and Wastewater Treatment VII**, (2002), Göteborg, Suède, IWA Publishing.
- Facchiano, A., *Applications of computational fluid dynamics modeling in the design of industrial combustion systems*, **American Society of Mechanical Engineers**, 10 (1990), 9.
- Fan, H.J., Scholz, R., Kolb, F.M. *et al.*, *On the growth mechanism and optical properties of ZnO multi-layer nanosheets*, **Applied Physics A**, 79 (2004), 1895.
- Fan, J., Freer, R., *The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors*, **Journal of Applied Physics**, 77 (1995), 4795.

- Feitknecht, W., *The structure of α -zinc hydroxide*, **Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie**, 84 (1933), 173.
- Feitknecht, W., *Chemical and thermochemical principles relating to corrosion of metals in aqueous solutions with Zn metal as an example*, **Métaux & Corrosion**, 22 (1947), 192.
- Feitknecht, W., *Concerning β -zinc hydroxide*, **Helvetica Chimica Acta**, 32 (1949), 2294.
- Fluent 6.3 User's Guide (2006)*, Fluent Inc.
- Ansys Fluent 13.0 User's guide (2010)*, Ansys Inc.
- Fockenberger, T., Burchard, M., Maresch, W.V., *Experimental determination of the solubility of natural wollastonite in pure water up to pressures of 5 GPa and at temperatures of 400-800 °C*, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 70 (2006), 1796.
- Fox, R.O., *On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics*, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 37 (1998), 521.
- Freundlich, H., (1909), *Kolloidchemie*, Akademischer Verlagsgesellschaft.
- Frohman, K.P., *Feldemission aus ZnO-kristallen*, **Solid State Communications**, 7 (1969), 1543.
- Gallagher, P.M., Coffey, M.P., Krukons, V.J. *et al.*, *Gas antisolvent recrystallization: New process to recrystallize compounds insoluble in supercritical fluids*, in **Supercritical Fluid Science and Technology**, American Chemical Society, 406, (1989) 334.
- Gao, S.Y., Li, H.D., Yuan, J.J. *et al.*, *ZnO nanorods/plates on Si substrate grown by low-temperature hydrothermal reaction*, **Applied Surface Science**, 256 (2010), 2781.
- Gao, X., Li, X., Yu, W., *Synthesis and characterization of flowerlike ZnO nanostructures via an ethylenediamine-mediated solution route*, **Journal of Solid State Chemistry**, 178 (2005), 1139.
- Gavi, E., Rivautella, L., Marchisio, D.L. *et al.*, *CFD modelling of nano-particle precipitation in confined impinging jet reactors*, **Chemical Engineering Research and Design**, 85 (2007), 735.
- Gebauer, D., Völkel, A., Cölfen, H., *Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters*, **Science**, 322 (2008), 1819.
- Geng, C., Jiang, Y., Yao, Y. *et al.*, *Well-aligned ZnO nanowire arrays fabricated on silicon substrates*, **Advanced Functional Materials**, 14 (2004), 589.
- Ghotbi, M.Y., *Synthesis and characterization of nano-sized ε -Zn(OH)₂ and its decomposed product, nano-zinc oxide*, **Journal of Alloys and Compounds**, 491 (2010), 420.

- Gibson, M.M., Launder, B.E., *Ground effects on pressure fluctuations in the atmospheric boundary layer*, **Journal of Fluid Mechanics**, 86 (1978), 491.
- Gidaspow, D., Bezburuah, R., Ding, J., *Hydrodynamics of circulating fluidized beds, kinetic theory approach*, **Fluidization VII: Proceedings of the Seventh Engineering Foundation Conference on Fluidization**, (1992).
- Gilbert, R.G., Luther, K., Troe, J., *Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants*, **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, 87 (1983), 169.
- Gimeno-Fabra, M., Dunne, P., Grant, D. *et al.*, *Continuous flow synthesis of tungsten oxide (WO₃) nanoplates from tungsten (VI) ethoxide*, **Chemical Engineering Journal**, 226 (2013), 22.
- Gimeno-Fabra, M., Munn, A.S., Stevens, L.A. *et al.*, *Instant MOFs: continuous synthesis of metal-organic frameworks by rapid solvent mixing*, **Chemical Communications**, 48 (2012), 10642.
- Giovanoli, R., Oswald, H.R., Feitknecht, W., *Thermal decomposition of crystalline zinc hydroxides*, **Helv. Chim. Acta**, 49 (1966), 1971.
- Golic, D.L., Brankovic, Z., Daneu, N. *et al.*, *Solvothermal syntheses of nano- and micro-sized ZnO powders with a controllable morphology*, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 63 (2012), 116.
- Goux, A., Pauporté, T., Chivot, J. *et al.*, *Temperature effects on ZnO electrodeposition*, **Electrochimica Acta**, 50 (2005), 2239.
- Graser, F., Wickenhaeuser, G., *Conditioning of finely divided crude organic pigments*, (1982), Patent number **4451654 A**.
- Grunze, M., Hirschwald, W., Hofmann, D., *Zinc oxide: surface structure, stability, and mechanisms of surface reactions*, **Journal of Crystal Growth**, 52 (1981), 241.
- Habulin, M., Sabeder, S., Sampedro, M.A. *et al.*, *Enzymatic synthesis of citronellol laurate in organic media and in supercritical carbon dioxide*, **Biochemical Engineering Journal**, 42 (2008), 6.
- Hakuta, Y., Adschiri, T., Hirakoso, H. *et al.*, *Chemical equilibria and particle morphology of boehmite (AlOOH) in sub and supercritical water*, **Fluid Phase Equilibria**, 158-160 (1999a), 733.
- Hakuta, Y., Adschiri, T., Suzuki, T. *et al.*, *Flow method for rapidly producing barium hexaferrite particles in supercritical water*, **Journal of the American Ceramic Society**, 81 (1998a), 2461.
- Hakuta, Y., Hayashi, H., Arai, K., *Fine particle formation using supercritical fluids*, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 7 (2003), 341.

- Hakuta, Y., Onai, S., Terayama, H. *et al.*, *Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions*, **Journal of Materials Science Letters**, 17 (1998b), 1211.
- Hakuta, Y., Seino, K., Ura, H. *et al.*, *Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water*, **Journal of Materials Chemistry**, 9 (1999b), 2671.
- Han, N.S., Shim, H.S., Seo, J.H. *et al.*, *Optical properties and lasing of ZnO nanoparticles synthesized continuously in supercritical fluids*, **Chemical Physics Letters**, 505 (2011), 51.
- Hanna, M., York, P., *Method and apparatus for the production of particles*, (1995), Patent number **WO 95/01221**.
- Hanzawa, Y., Hiroishi, D., Matsuura, C. *et al.*, *Hydrolysis of zinc ion and solubility of zinc oxide in high-temperature aqueous systems*, **Nuclear Science and Engineering**, 127 (1997), 292.
- Hayashi, H., Torii, K., *Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions*, **Journal of Materials Chemistry**, 12 (2002), 3671.
- He, Y., Yanagida, T., Nagashima, K. *et al.*, *Crystal-plane dependence of critical concentration for nucleation on hydrothermal ZnO nanowires*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 117 (2013), 1197.
- Hedrick, J., Mulcahey, L., Taylor, L., *Supercritical fluid extraction*, **Microchimica Acta**, 108 (1992), 115.
- Henczka, M., Baldyga, J., Shekunov, B.Y., *Particle formation by turbulent mixing with supercritical antisolvent*, **Chemical Engineering Science**, 60 (2005), 2193.
- Hirschwald, W., *Catalysis on zinc oxide*, **Current Topics in Material Science**, 7 (1981a), 448.
- Hirschwald, W., *Photocatalysis [using zinc oxide]*, **Current Topics in Material Science**, 7 (1981b), 468.
- Hjertager, L.K., Hjertager, B.H., Solberg, T., *CFD modelling of fast chemical reactions in turbulent liquid flows*, **Computers & Chemical Engineering**, 26 (2002), 507.
- Ho, P.C., Palmer, D.A., *Ion association of dilute aqueous sodium hydroxide solutions to 600°C and 300 MPa by conductance measurements*, **Journal of Solution Chemistry**, 25 (1996), 711.
- Ho, P.C., Palmer, D.A., *Ion association of dilute aqueous potassium chloride and potassium hydroxide solutions to 600°C and 300 MPa determined by electrical conductance measurements*, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 61 (1997), 3027.

- Ho, P.C., Palmer, D.A., *Determination of ion association in dilute aqueous lithium chloride and lithium hydroxide solutions to 600°C and 300 MPa by electrical conductance measurements*, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 43 (1998), 162.
- Hochepleid, J.F., de Oliveira, A.P.A., *Room-temperature precipitation of zinc oxide particles: Building submicronic particles with nanocrystals*, in **Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials**, W. Lojkowski and J. R. Blizzard, Zurich-Uetikon, Trans Tech Publications Ltd, 94, (2003) 171.
- Hoffman, R.L., *ZnO-channel thin-film transistors: Channel mobility*, **Journal of Applied Physics**, 95 (2004), 5813.
- Hönerlage, B., Lévy, R., Grun, J.B. *et al.*, *The dispersion of excitons, polaritons and biexcitons in direct-gap semiconductors*, **Physics Reports**, 124 (1985), 161.
- Japan Science and Technology Agency, (2004). "Hosono Transparent ElectroActive Materials Project (FY1999-2004)." from <http://warp.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/240489/www.jst.go.jp/EN/seika/01/seika08.html>.
- Hou, M., Zhang, J., Han, B. *et al.*, *The molecular clusters in a supercritical fluid-solid system should be considered as a phase-thermodynamic principle and evidence*, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15 (2013), 10654.
- Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R., *A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation*, **AIChE Journal**, 34 (1988), 1821.
- Hu, Z., Oskam, G., Searson, P.C., *Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 263 (2003), 454.
- Huang, F., Zhang, H., Banfield, J.F., *The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS*, **The Journal of Physical Chemistry B**, 107 (2003), 10470.
- Hutchenson, K.W., Roebers, J.R., Thies, M.C., *Fractionation of petroleum pitch by supercritical fluid extraction*, **Carbon**, 29 (1991), 215.
- Hyde, J.R., Lester, E., Kingman, S. *et al.*, *Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study*, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 37 (2006), 2171.
- Ismail, A.A., El-Midany, A., Abdel-Aal, E.A. *et al.*, *Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique*, **Materials Letters**, 59 (2005), 1924.
- Jensen, K.M.Ø., Christensen, M., Juhas, P. *et al.*, *Revealing the mechanisms behind SnO₂ nanoparticle formation and growth during hydrothermal synthesis: An in situ total scattering study*, **Journal of the American Chemical Society**, 134 (2012), 6785.
- Jia, W., Dang, S., Liu, H. *et al.*, *Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution*, **Materials Letters**, 82 (2012), 99.

- Johannessen, T., (1999), *Synthesis of nanoparticles in flames*, Technical University of Denmark, PhD Thesis
- Johannessen, T., Pratsinis, S.E., Livbjerg, H., *Computational fluid-particle dynamics for the flame synthesis of alumina particles*, Chemical Engineering Science, 55 (2000), 177.
- Joussot-Dubien, C., (1996), *Etude de l'oxydation hydrothermale de déchets organiques. Cas de deux molécules modèles: le dodécane et le méthanol*, Université de Bordeaux I, PhD Thesis
- Jung, J., Perrut, M., *Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey*, The Journal of Supercritical Fluids, 20 (2001), 179.
- Kalidas, C., Hefter, G., Marcus, Y., *Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents*, Chemical Reviews, 100 (2000), 819.
- Kanamura, K., Goto, A., Ho, R.Y. et al., *Preparation and electrochemical characterization of LiCoO₂ particles prepared by supercritical water synthesis*, Electrochemical and Solid-State Letters, 3 (2000a), 256.
- Kanamura, K., Umegaki, T., Toyoshima, K. et al., *Electrochemical characteristics of LiCoO₂ and LiMn₂O₄ prepared in supercritical water*, Electroceramics in Japan III, 181-1 (2000b), 147.
- Kaptay, G., *On the size and shape dependence of the solubility of nano-particles in solutions*, International Journal of Pharmaceutics, 430 (2012), 253.
- Karlsson, L., Torstensson, A., Taylor, L.T., *The use of supercritical fluid extraction for sample preparation of pharmaceutical formulations*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 15 (1997), 601.
- Kashchiev, D., *Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics*, Surface Science, 14 (1969), 209.
- Katz, J.L., Wiedersich, H., *Nucleation theory without Maxwell Demons*, Journal of Colloid and Interface Science, 61 (1977), 351.
- Kaufmann, A., (2004), *Vers la simulation aux grandes échelles en formulation Euler-Euler des écoulements réactifs diphasiques*, Institut National Polytechnique de Toulouse, PhD Thesis
- Kawasaki, S.-I., Sue, K., Ookawara, R. et al., *Development of novel micro swirl mixer for producing fine metal oxide nanoparticles by continuous supercritical hydrothermal method*, Journal of Oleo Science, 59 (2010a), 557.
- Kawasaki, S.-I., Sue, K., Ookawara, R. et al., *Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: Experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation*, The Journal of Supercritical Fluids, 54 (2010b), 96.

- Kayrak, D., Akman, U., Hortaçsu, O., *Micronization of ibuprofen by RESS*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 26 (2003), 17.
- Kepenekçi, Ö., Emirdag-Eanes, M., Demir, M.M., *Effect of alkali metal hydroxides on the morphological development and optical properties of ceria nanocubes under hydrothermal conditions*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 11 (2011), 3565.
- Khodakovskiy, I.L., Yelkin, A., *Measurement of the solubility of zincite in aqueous NaOH at 100, 150, and 200°C*, **Geokhimiya**, 10 (1975), 1490.
- Klingshirn, C., *ZnO: From basics towards applications*, **physica status solidi (b)**, 244 (2007a), 3027.
- Klingshirn, C., *ZnO: Material, physics and applications*, **ChemPhysChem**, 8 (2007b), 782.
- Klingshirn, C., Haug, H., *Optical properties of highly excited direct gap semiconductors*, **Physics Reports**, 70 (1981), 315.
- Knapp, L.F., *The solubility of small particles and the stability of colloids*, **Transactions of the Faraday Society**, 17 (1922), 457.
- Kondoh, E., Sasaki, K., Nabetani, Y., *Deposition of zinc oxide thin films in supercritical carbon dioxide solutions*, **Applied Physics Express**, 1 (2008), 061201.
- Kouta, H., Kuwano, Y., Ito, K. *et al.*, *β -BaB₂O₄ single crystal growth by Czochralski method. II*, **Journal of Crystal Growth**, 114 (1991), 676.
- Kritzer, P., *Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 29 (2004), 1.
- Kruis, F.E., Kusters, K.A., Pratsinis, S.E. *et al.*, *A simple model for the evolution of the characteristics of aggregate particles undergoing coagulation and sintering*, **Aerosol Science and Technology**, 19 (1993), 514.
- Krukoniš, V., *Supercritical fluid nucleation of difficult-to-comminute solids*, **Annual meeting AIChE**, (1984).
- Kumari, M., Khan, S.S., Pakrashi, S. *et al.*, *Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of Allium cepa*, **Journal of Hazardous Materials**, 190 (2011), 613.
- Kuppusami, P., Diesner, K., Sieber, I. *et al.*, *Influence of oxygen addition and substrate temperature on textured growth of Al-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering*, **MRS Symposium Proceedings**, 721 (2002), 171.
- Langford, J.I., Boulton, A., Auffredic, J.P. *et al.*, *The use of pattern decomposition to study the combined X-ray diffraction effects of crystallite size and stacking faults in ex-oxalate zinc oxide*, **Journal of Applied Crystallography**, 26 (1993), 22.

- Laudise, R.A., Ballman, A.A., *Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide*, **The Journal of Physical Chemistry**, 64 (1960), 688.
- Laudise, R.A., Kolb, E.D., *The solubility of zincite in basic hydrothermal solvents*, **American Mineralogist**, 48 (1963), 642.
- Laudise, R.A., Kolb, E.D., Caporaso, A.J., *Hydrothermal growth of large sound crystals of zinc oxide*, **Journal of the American Ceramic Society**, 47 (1964), 9.
- Lauder, B.E., *Second-moment closure: present... and future?*, **International Journal of Heat and Fluid Flow**, 10 (1989), 282.
- Lauder, B.E., D.B., Spalding,, (1972), *Lecture in mathematical models of turbulence*, Academic Press.
- Lauder, B.E., Reece, G.J., Rodi, W., *Progress in the development of a Reynolds-stress turbulence closure*, **Journal of Fluid Mechanics**, 68 (1975), 537.
- Layek, A., Mishra, G., Sharma, A. et al., *A generalized three-stage mechanism of ZnO nanoparticle formation in homogeneous liquid medium*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 116 (2012), 24757.
- le Clercq, M., Adschiri, T., Arai, K., *Hydrothermal processing of nickel containing biomineral or bioremediation biomass*, **Biomass and Bioenergy**, 21 (2001), 73.
- Lebowitz, J.L., *Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres*, **Physical Review**, 133 (1964), A895.
- Lester, E., Blood, P., Denyer, J. et al., *Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 37 (2006), 209.
- Lester, E., Tang, S.V.Y., Khlobystov, A. et al., *Producing nanotubes of biocompatible hydroxyapatite by continuous hydrothermal synthesis*, **CrystEngComm**, 15 (2013), 3256.
- Letellier, P., Mayaffre, A., Turmine, M., *Solubility of nanoparticles: nonextensive thermodynamics approach*, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 19 (2007), 436229.
- Leusbrock, I., Metz, S.J., Rexwinkel, G. et al., *Quantitative approaches for the description of solubilities of inorganic compounds in near-critical and supercritical water*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 47 (2008), 117.
- Leusbrock, I., Metz, S.J., Rexwinkel, G. et al., *The solubilities of phosphate and sulfate salts in supercritical water*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 54 (2010), 1.

- Levy, C., Watanabe, M., Aizawa, Y. *et al.*, *Synthesis of nanophased metal oxides in supercritical water: Catalysts for biomass conversion*, **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 3 (2006), 337.
- Lewicka, Z.A., Yu, W.W., Oliva, B.L. *et al.*, *Photochemical behavior of nanoscale TiO₂ and ZnO sunscreen ingredients*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 263 (2013), 24.
- Leybros, A., (2009), *Etude de la destruction des systèmes polyphasiques en milieu eau supercritique*, Université Paul Cézanne, PhD Thesis
- Leybros, A., Piolet, R., Ariane, M. *et al.*, *CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 70 (2012), 17.
- Li, P., Liu, H., Lu, B. *et al.*, *Formation mechanism of 1D ZnO nanowhiskers in aqueous solution*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 114 (2010), 21132.
- Li, W.-J., Shi, E.-W., Zhong, W.-Z. *et al.*, *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*, **Journal of Crystal Growth**, 203 (1999), 186.
- Lifshitz, I.M., Slyozov, V.V., *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 19 (1961), 35.
- Lister, J.D., Smit, D.J., Hounslow, M.J., *Adjustable discretized population balance for growth and aggregation*, **AIChE Journal**, 41 (1995), 591.
- Lock, N., Hald, P., Christensen, M. *et al.*, *Continuous flow supercritical water synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles*, **Journal of Applied Crystallography**, 43 (2010), 858.
- Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., Cansell, F., *Supercritical water for environmental technologies*, **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 85 (2010), 583.
- Loüer, D., Auffredic, J.P., Langford, J.I. *et al.*, *A precise determination of the shape, size and distribution of size of crystallites in zinc oxide by x-ray line-broadening analysis*, **Journal of Applied Crystallography**, 16 (1983), 183.
- Lu, C.-H., Lo, S.-Y., Wang, Y.-L., *Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical conditions*, **Materials Letters**, 55 (2002a), 121.
- Lu, C.-H., Yeh, C.-H., *Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder*, **Ceramics International**, 26 (2000), 351.
- Lu, X., Hanrath, T., Johnston, K.P. *et al.*, *Growth of single crystal silicon nanowires in supercritical solution from tethered gold particles on a silicon substrate*, **Nano Letters**, 3 (2002b), 93.

- Lümmen, N., Kvamme, B., *Kinetics of NaCl nucleation in supercritical water investigated by molecular dynamics simulations*, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 9 (2007), 3251.
- Lümmen, N., Kvamme, B., *Aggregation of FeCl₂ clusters in supercritical water investigated by Molecular Dynamics simulations*, **The Journal of Physical Chemistry B**, 112 (2008a), 12374.
- Lümmen, N., Kvamme, B., *Determination of nucleation rates of FeCl₂ in supercritical water by molecular dynamics simulations*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 47 (2008b), 270.
- Lun, C.K.K., Savage, S.B., Jeffrey, D.J. *et al.*, *Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield*, **Journal of Fluid Mechanics**, 140 (1984), 223.
- Luo, H., Svendsen, H.F., *Theoretical model for drop and bubble breakup in turbulent dispersions*, **AIChE Journal**, 42 (1996), 1225.
- Lutz, H.D., Jung, C., Mörtel, R. *et al.*, *Hydrogen bonding in solid hydroxides with strongly polarising metal ions, β -Be(OH)₂ and ϵ -Zn(OH)₂*, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 54 (1998), 893.
- Magnussen, B.F., Hjertager, B.H., *On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion*, **Symposium (International) on Combustion**, 16 (1977), 719.
- Magnussen, F., *On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow*, **19th AIAA Science Meeting**, (1981), Saint-Louis (MO, USA).
- Manohar, P., Chandrasekharaiah, H.S., *Application of ZnO varistor protection to capacitors of artificially commutated inverter in MTDC system*, **IEEE Transactions on Power Systems**, 6 (1991), 356.
- Marchisio, D.L., Omegna, F., Barresi, A.A., *Production of TiO₂ nanoparticles with controlled characteristics by means of a Vortex Reactor*, **Chemical Engineering Journal**, 146 (2009), 456.
- Marshall, W.L., Franck, E.U., *Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars. New international formulation and its background*, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 10 (1981), 295.
- Martín, A., Cocero, M.J., *Numerical modeling of jet hydrodynamics, mass transfer, and crystallization kinetics in the supercritical antisolvent (SAS) process*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 32 (2004), 203.
- Martynova, O.I., *Solubility of inorganic compounds in subcritical and supercritical water*, **International Corrosion Conference Series**, NACE-4 (1976), 131.

- Matson, D.W., Smith, R.D., *Supercritical fluid technologies for ceramic-processing applications*, **Journal of the American Ceramic Society**, 72 (1989), 871.
- Maurizi, L., Bouyer, F., Paris, J. *et al.*, *One step continuous hydrothermal synthesis of very fine stabilized superparamagnetic nanoparticles of magnetite*, **Chemical Communications**, 47 (2011), 11706.
- McBride, R.A., Kelly, J.M., McCormack, D.E., *Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts*, **Journal of Materials Chemistry**, 13 (2003), 1196.
- McGraw, R., *Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments*, **Aerosol Science and Technology**, 27 (1997), 255.
- McHugh, M.A., Krukonis, V.J., (1994), *Supercritical fluid extraction: principles and practices*, **Butterworth-Heinemann**.
- Menter, F., *Two-equation eddy viscosity turbulence models for engineering applications*, **AIAA Journal**, 32 (1994), 1598.
- Mihranyan, A., Strömme, M., *Solubility of fractal nanoparticles*, **Surface Science**, 601 (2007), 315.
- Millot, N., Xin, B., Pighini, C. *et al.*, *Hydrothermal synthesis of nanostructured inorganic powders by a continuous process under supercritical conditions*, **Journal of the European Ceramic Society**, 25 (2005), 1203.
- Minami, T., Nanto, H., Takata, S., *Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF Magnetron sputtering*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 23 (1984), L280.
- Moezzi, A., Cortie, M., McDonagh, A., *Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles*, **Dalton Transactions**, 40 (2011), 4871.
- Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*, **Chemical Engineering Journal**, 185-186 (2012), 1.
- Moshashaée, S., Bisrat, M., Forbes, R.T. *et al.*, *Supercritical fluid processing of proteins: I: Lysozyme precipitation from organic solution*, **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, 11 (2000), 239.
- Mousavand, T., Naka, T., Sato, K. *et al.*, *Crystal size and magnetic field effects in Co₃O₄ antiferromagnetic nanocrystals*, **Physical Review B**, 79 (2009), 144411.
- Mousavand, T., Ohara, S., Naka, T. *et al.*, *Organic-ligand-assisted hydrothermal synthesis of ultrafine and hydrophobic ZnO nanoparticles*, **Journal of Materials Research**, 25 (2010), 219.

- Mousavand, T., Ohara, S., Umetsu, M. *et al.*, *Hydrothermal synthesis and in situ surface modification of boehmite nanoparticles in supercritical water*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 40 (2007a), 397.
- Mousavand, T., Takami, S., Umetsu, M. *et al.*, *Supercritical hydrothermal synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles*, **Journal of Materials Science**, 41 (2006), 1445.
- Mousavand, T., Zhang, J., Ohara, S. *et al.*, *Organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis of titanium oxide nanocrystals leading to perfectly dispersed titanium oxide nanoparticle in organic phase*, **Journal of Nanoparticle Research**, 9 (2007b), 1067.
- Moussière, S., Joussot-Dubien, C., Guichardon, P. *et al.*, *Modelling of heat transfer and hydrodynamic with two kinetics approaches during supercritical water oxidation process*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 43 (2007), 324.
- Mudunkotuwa, I.A., Rupasinghe, T., Wu, C.-M. *et al.*, *Dissolution of ZnO nanoparticles at circumneutral pH: A study of size effects in the presence and absence of citric acid*, **Langmuir**, 28 (2011), 396.
- Mühlenweg, H., Gutsch, A., Schild, A. *et al.*, *Process simulation of gas-to-particle-synthesis via population balances: Investigation of three models*, **Chemical Engineering Science**, 57 (2002), 2305.
- Nahtigal, I.G., Zasetsky, A.Y., Svishchev, I.M., *Nucleation of NaCl nanoparticles in supercritical water: Molecular Dynamics simulations*, **The Journal of Physical Chemistry B**, 112 (2008), 7537.
- Narayanan, C., Frouzakis, C., Boulouchos, K. *et al.*, *Numerical modelling of a supercritical water oxidation reactor containing a hydrothermal flame*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 46 (2008), 149.
- Natter, H., Schmelzer, M., L ffler, M.S. *et al.*, *Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time X-ray diffraction*, **The Journal of Physical Chemistry B**, 104 (2000), 2467.
- Nejad, A.S., Ahmed, S.A., Boray, R.S., *Swirl effects on confined flows in a model of a dump combustor*, (1990).
- Nguyen, K., Barton, P., Spencer, J.S., *Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 4 (1991), 40.
- Nicholas, N.J., Franks, G.V., Ducker, W.A., *The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide*, **CrystEngComm**, 14 (2012), 1232.
- Nishizawa, H., Tani, T., Matsuoka, K., *Crystal growth of ZnO by hydrothermal decomposition of Zn-EDTA*, **Journal of the American Ceramic Society**, 67 (1984), C.

- Nomura, K., Ohta, H., Ueda, K. *et al.*, *Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor*, **Science**, 300 (2003), 1269.
- Novak, Z., Knez, Z., Ban, I. *et al.*, *Synthesis of barium titanate using supercritical CO₂ drying of gels*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 19 (2001), 209.
- Ogawa, S., Umemura, A., Oshima, N., *On the equations of fully fluidized granular materials*, **Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik**, 31 (1980), 483.
- Oh, B.-Y., Jeong, M.-C., Moon, T.-H. *et al.*, *Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays*, **Journal of Applied Physics**, 99 (2006), 124505.
- Oh, C.H., Kochan, R.J., Beller, J.M., *Numerical analysis and data comparison of a supercritical water oxidation reactor*, **AIChE Journal**, 43 (1997), 1627.
- Ohara, S., Mousavand, T., Sasaki, T. *et al.*, *Continuous production of fine zinc oxide nanorods by hydrothermal synthesis in supercritical water*, **Journal of Materials Science**, 43 (2008), 2393.
- Ohara, S., Mousavand, T., Umetsu, M. *et al.*, *Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions*, **Solid State Ionics**, 172 (2004), 261.
- Ohtomo, A., Takagi, S., Tamura, K. *et al.*, *Photo-irresponsive thin-film transistor with Mg_xZn_{1-x}O channel*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 45 (2006), L694.
- Oliveira, A.P.A., Hochepped, J.-F., Grillon, F. *et al.*, *Controlled precipitation of zinc oxide particles at room temperature*, **Chemistry of Materials**, 15 (2003), 3202.
- Ostwald, W., *Over the alleged isomerism of the red and yellow mercury oxide and the surface tension of firm bodies*, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 34 (1900), 495.
- Ozgun, U., Alivov, Y.I., Liu, C. *et al.*, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, **Journal of Applied Physics**, 98 (2005), 041301.
- Pacholski, C., Kornowski, A., Weller, H., *Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods*, **Angewandte Chemie International Edition**, 41 (2002), 1188.
- Palakodaty, S., York, P., *Phase behavioral effects on particle formation processes using supercritical fluids*, **Pharmaceutical Research**, 16 (1999), 976.
- Palmer, M.V., Ting, S.S.T., *Applications for supercritical fluid technology in food processing*, **Food Chemistry**, 52 (1995), 345.
- Pantini, G., *Extraction with supercritical fluids. (Part II). The use of carbon dioxide*, **Tecnologie Chimiche**, 6 (1986), 84.
- Pasquali, I., Bettini, R., Giordano, F., *Supercritical fluid technologies: An innovative approach for manipulating the solid-state of pharmaceuticals*, **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60 (2008), 399.

- Peng, X., *An essay on synthetic chemistry of colloidal nanocrystals*, **Nano Research**, 2 (2009), 425.
- Peng, X., Wickham, J., Alivisatos, A.P., *Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions*, **Journal of the American Chemical Society**, 120 (1998), 5343.
- Penn, R.L., Banfield, J.F., *Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals*, **Science**, 281 (1998), 969.
- Penn, R.L., Banfield, J.F., *Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania*, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 63 (1999), 1549.
- Pestov, D., Levit, N., Kessick, R. *et al.*, *Photosensitive 2,5-distyrylpyrazine particles produced from rapid expansion of supercritical solutions*, **Polymer**, 44 (2003), 3177.
- Pezzani, P., *Propriétés thermodynamiques de l'eau*, **Techniques de l'ingénieur**, K585 (1992).
- Phillips, E.M., Stella, V.J., *Rapid expansion from supercritical solutions: application to pharmaceutical processes*, **International Journal of Pharmaceutics**, 94 (1993), 1.
- Piñero-Hernanz, R., Garcia-Serna, J., Dodds, C. *et al.*, *Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 46 (2008), 83.
- Piton, D., Fox, R.O., Marcant, B., *Simulation of fine particle formation by precipitation using computational fluid dynamics*, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 78 (2000), 983.
- Plyasunov, A., Belonozhko, A., Ivanov, I., Khodakovskiy, I., *Solubility of zinc oxide in alkaline solutions at 200–350°C undersaturated steam pressure*, **Geochemistry International**, 25 (1988), 77.
- Pokrovski, G.S., Borisova, A.Y., Roux, J. *et al.*, *Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study*, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 70 (2006), 4196.
- Pope, S.B., *PDF methods for turbulent reactive flows*, **Progress in Energy and Combustion Science**, 11 (1985), 119.
- Popovych, O., Tomkins, R.P.T., *Nonaqueous solution chemistry*, **1981**, New York, Wiley.
- Pourbaix, M., (1963), *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, **Gauthier-Villars**.
- Pratsinis, S.E., *Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 124 (1988), 416.
- Ramgir, N.S., Late, D.J., Bhise, A.B. *et al.*, *Field emission studies of novel ZnO nanostructures in high and low field regions*, **Nanotechnology**, 17 (2006), 2730.

- Ramkrishna, D., (2000), *Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering*, Academic Press.
- Randolph, T.W., Blanch, H.W., Prausnitz, J.M. *et al.*, *Enzymatic catalysis in a supercritical fluid*, Biotechnology Letters, 7 (1985), 325.
- Rangappa, D., Naka, T., Kondo, A. *et al.*, *Transparent CoAl₂O₄ hybrid nano pigment by organic ligand-assisted supercritical water*, Journal of the American Chemical Society, 129 (2007), 11061.
- Ratkovich, A., Penn, R.L., *Zinc oxide nanoparticle growth from homogenous solution: Influence of Zn:OH, water concentration, and surfactant additives*, Materials Research Bulletin, 44 (2009), 993.
- Ratkovich, A.S., Penn, R.L., *Controlling nanosized ZnO growth kinetics using various Zn:OH concentration ratios*, The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007), 14098.
- Rehm, M., Seifert, P., Meyer, B., *Theoretical and numerical investigation on the EDC-model for turbulence-chemistry interaction at gasification conditions*, Computers & Chemical Engineering, 33 (2009), 402.
- Rempel, J.Y., Bawendi, M.G., Jensen, K.F., *Insights into the Kinetics of Semiconductor Nanocrystal Nucleation and Growth*, Journal of the American Chemical Society, 131 (2009), 4479.
- Reverchon, E., *Process for the production of micro and/or nano particles*, (2003a), Patent number **WO2003004142**.
- Reverchon, E., De Marco, I., Torino, E., *Nanoparticles production by supercritical antisolvent precipitation: A general interpretation*, The Journal of Supercritical Fluids, 43 (2007), 126.
- Reverchon, E., Della Porta, G., *Micronization of antibiotics by supercritical assisted atomization*, The Journal of Supercritical Fluids, 26 (2003b), 243.
- Reverchon, E., Della Porta, G., Sannino, D. *et al.*, *Supercritical antisolvent precipitation of nanoparticles of a zinc oxide precursor*, Powder Technology, 102 (1999), 127.
- Reverchon, E., Spada, A., *Crystalline microparticles of controlled size produced by supercritical-assisted atomization*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (2004), 1460.
- Rodrigues, M., Peiriço, N., Matos, H. *et al.*, *Microcomposites theophylline/hydrogenated palm oil from a PGSS process for controlled drug delivery systems*, The Journal of Supercritical Fluids, 29 (2004), 175.
- Rodríguez-Rojo, S., Cocero, M.J., *Supercritical fluidized bed modeling*, The Journal of Supercritical Fluids, 50 (2009), 54.

- Roig, Y., Marre, S., Cardinal, T. *et al.*, *Synthesis of exciton luminescent ZnO nanocrystals using continuous supercritical microfluidics*, **Angewandte Chemie International Edition**, 50 (2011), 12071.
- Sahena, F., Zaidul, I.S.M., Jinap, S. *et al.*, *Application of supercritical CO₂ in lipid extraction - A review*, **Journal of Food Engineering**, 95 (2009), 240.
- Samale, N., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., *Effect of pH on the morphology and optical properties of modified ZnO particles by SDS via a precipitation method*, **Powder Technology**, 203 (2010), 243.
- Santra, P.K., Mukherjee, S., Sarma, D.D., *Growth kinetics of ZnO nanocrystals in the presence of a base: Effect of the size of the alkali cation*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 114 (2010), 22113.
- Sasaki, T., Ohara, S., Naka, T. *et al.*, *Continuous synthesis of fine MgFe₂O₄ nanoparticles by supercritical hydrothermal reaction*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 53 (2010), 92.
- Sato, T., Sue, K., Tsumatori, H. *et al.*, *Hydrothermal synthesis of CuAlO₂ with the delafossite structure in supercritical water*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 46 (2008), 173.
- Saviot, L., Machon, D., Mermet, A. *et al.*, *Quasi-free nanoparticle vibrations in a highly compressed ZrO₂ nanopowder*, **Journal of Physical Chemistry C**, 116 (2012), 22043.
- Schild, A., Gutsch, A., Mühlenweg, H. *et al.*, *Simulation of nanoparticle production in premixed aerosol flow reactors by interfacing fluid mechanics and particle dynamics*, **Journal of Nanoparticle Research**, 1 (1999), 305.
- Schindler, P., Althaus, H., Feitknecht, W., *Solubility products of metal oxides and hydroxides. IX. Solubility products and free enthalpies of formation of zinc oxide, amorphous zinc hydroxide, \hat{I}^2_1 -, \hat{I}^2_2 -, \hat{I}^3 -, \hat{I}^- , and \hat{I}^{μ} -zinc hydroxide*, **Helvetica Chimica Acta**, 47 (1964), 982.
- Schröer, P., Krüger, P., Pollmann, J., *Self-consistent electronic-structure calculations of the (10-10) surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS*, **Physical Review B**, 49 (1994), 17092.
- Schwarz, C.E., Nieuwoudt, I., Knoetze, J.H., *Solubility measurements of high molecular mass n-alkanes, n-alcohols and alcohol ethoxylates in supercritical propane*, **Fluid Phase Equilibria**, 247 (2006), 169.
- Segets, D., Hartig, M.A.J., Gradl, J. *et al.*, *A population balance model of quantum dot formation: Oriented growth and ripening of ZnO*, **Chemical Engineering Science**, 70 (2012), 4.
- Segets, D., Martinez Tomalino, L., Gradl, J. *et al.*, *Real-time monitoring of the nucleation and growth of ZnO nanoparticles using an optical hyper-Rayleigh scattering method*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 113 (2009), 11995.

- Sharma, V., Shukla, R.K., Saxena, N. *et al.*, DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells, **Toxicology Letters**, 185 (2009), 211.
- Shen, W., Zhao, Y., Zhang, C., *The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method*, **Thin Solid Films**, 483 (2005), 382.
- Shih, T.-H., Liou, W.W., Shabbir, A. *et al.*, A new $k-\varepsilon$ eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows, **Computers & Fluids**, 24 (1995), 227.
- Shin, H.Y., Matsumoto, K., Higashi, H. *et al.*, Development of a solution model to correlate solubilities of inorganic compounds in water vapor under high temperatures and pressures, **The Journal of Supercritical Fluids**, 21 (2001), 105.
- Shin, Y.H., Koo, S.-M., Kim, D.S. *et al.*, Continuous hydrothermal synthesis of HT-LiCoO₂ in supercritical water, **The Journal of Supercritical Fluids**, 50 (2009), 250.
- Shirai, Y., Miyato, Y., Taguchi, M. *et al.*, Over-voltage suppression in a fault current limiter by a ZnO varistor, **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, 13 (2003), 2064.
- Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M. *et al.*, Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 61 (1997), 907.
- Sierra-Pallares, J., Marchisio, D.L., Parra-Santos, M.T. *et al.*, A computational fluid dynamics study of supercritical antisolvent precipitation: Mixing effects on particle size, **AIChE Journal**, 58 (2012), 385.
- Sievers, R.E., Huang, E.T.S., Villa, J.A. *et al.*, Low-temperature manufacturing of fine pharmaceutical powders with supercritical fluid aerosolization in a bubble dryer, **Pure and Applied Chemistry**, 73 (2001), 1299.
- Sikhwivhilu, L., Sinha Ray, S., Coville, N., *Influence of bases on hydrothermal synthesis of titanate nanostructures*, **Applied Physics A**, 94 (2009), 963.
- Škerget, M., Knez, Ž., Knez-Hrnčič, M., *Solubility of Solids in Sub- and Supercritical Fluids: a Review*, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 56 (2011), 694.
- Søndergaard, M., Bøjesen, E.D., Christensen, M. *et al.*, Size and morphology dependence of ZnO nanoparticles synthesized by a fast continuous flow hydrothermal method, **Crystal Growth & Design**, 11 (2011), 4027.
- Souissi, A., Sartel, C., Amiri, G. *et al.*, Raman study of activated quasi-modes due to misorientation of ZnO nanowires, **Solid State Communications**, 152 (2012), 1729.
- Spalart, P., Allmaras, S., *A one-equation turbulence model for aerodynamic flows*, **30th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit**, (1992), Reno (NV, USA), American Institute of Aeronautics and Astronautics.

- Spalding, D.B., *Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames*, The 13th International Symposium on Combustion, (1970), Salt Lake City (UT, USA), Combust. Inst.
- Stewart, P.H., Larson, C.W., Golden, D.M., *Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. Application to $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$* , Combustion and Flame, 75 (1989), 25.
- Sue, K., Adschiri, T., Arai, K., *Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic species at subcritical and supercritical conditions*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (2002), 3298.
- Sue, K., Hakuta, Y., Smith, R.L. *et al.*, *Solubility of lead(II) oxide and copper(II) oxide in subcritical and supercritical water*, Journal of Chemical & Engineering Data, 44 (1999), 1422.
- Sue, K., Kakinuma, N., Adschiri, T. *et al.*, *Continuous production of nickel fine particles by hydrogen reduction in near-critical water*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (2004a), 2073.
- Sue, K., Kimura, K., Arai, K., *Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor*, Materials Letters, 58 (2004b), 3229.
- Sue, K., Kimura, K., Murata, K. *et al.*, *Effect of cations and anions on properties of zinc oxide particles synthesized in supercritical water*, The Journal of Supercritical Fluids, 30 (2004c), 325.
- Sue, K., Kimura, K., Yamamoto, M. *et al.*, *Rapid hydrothermal synthesis of ZnO nanorods without organics*, Materials Letters, 58 (2004d), 3350.
- Sue, K., Murata, K., Kimura, K. *et al.*, *Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water*, Green Chemistry, 5 (2003), 659.
- Suehiro, J., Nakagawa, N., Hidaka, S.-i. *et al.*, *Dielectrophoretic fabrication and characterization of a ZnO nanowire-based UV photosensor*, Nanotechnology, 17 (2006), 2567.
- Suzuki, A., Kawanami, H., Kawasaki, S.-i. *et al.*, *Establishment of compact processes - Integration of high-pressure micro-engineering and supercritical fluid*, Synthesiology English edition, 3 (2010), 151.
- Suzuki, T., Furudate, M., Sawada, K., *Unified Calculation of Hypersonic Flowfield for a Reentry Vehicle*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 16 (2002), 94.
- Svishchev, I.M., Guzonas, D.A., *Supercritical water and particle nucleation: Implications for water chemistry control in a GEN IV supercritical water cooled nuclear reactor*, The Journal of Supercritical Fluids, 60 (2011), 121.

- Svishchev, I.M., Zasetsky, A.Y., Nahtigal, I.G., *Molecular Dynamic simulations of strontium chloride nanoparticle nucleation in supercritical water*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 112 (2008), 20181.
- Taguchi, M., Takami, S., Naka, T. *et al.*, *Growth mechanism and surface chemical characteristics of dicarboxylic acid-modified CeO₂ nanocrystals produced in supercritical water: Tailor-made water-soluble CeO₂ nanocrystals*, **Crystal Growth & Design**, 9 (2009), 5297.
- Takami, S., Ohara, S., Adschiri, T. *et al.*, *Continuous synthesis of organic-inorganic hybridized cubic nanoassemblies of octahedral cerium oxide nanocrystals and hexanedioic acid*, **Dalton Transactions** (2008), 5442.
- Takami, S., Sato, T., Mousavand, T. *et al.*, *Hydrothermal synthesis of surface-modified iron oxide nanoparticles*, **Materials Letters**, 61 (2007), 4769.
- Takami, S., Sugioka, K.-i., Tsukada, T. *et al.*, *Neutron radiography on tubular flow reactor for hydrothermal synthesis: In situ monitoring of mixing behavior of supercritical water and room-temperature water*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 63 (2012), 46.
- Takebayashi, Y., Hotta, H., Shono, A. *et al.*, *Spectroscopic study of acid-base equilibria and ion pairing in supercritical methanol*, **Journal of Solution Chemistry**, 38 (2009), 545.
- Talapin, D.V., Rogach, A.L., Haase, M. *et al.*, *Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study*, **The Journal of Physical Chemistry B**, 105 (2001), 12278.
- Tian, Y., Bakaul, S.R., Wu, T., *Oxide nanowires for spintronics: Materials and devices*, **Nanoscale**, 4 (2012), 1529.
- Tighe, C.J., Gruar, R.I., Ma, C.Y. *et al.*, *Investigation of counter-current mixing in a continuous hydrothermal flow reactor*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 62 (2012), 165.
- Togashi, T., Hitaka, H., Ohara, S. *et al.*, *Controlled reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ with an N,O-type chelate under hydrothermal conditions to produce Cu₂O nanoparticles*, **Materials Letters**, 64 (2010), 1049.
- Togashi, T., Naka, T., Asahina, S. *et al.*, *Surfactant-assisted one-pot synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticle clusters with tunable cluster size and magnetic field sensitivity*, **Dalton Transactions**, 40 (2011), 1073.
- Torabmostaedi, H., Zhang, T., Foot, P. *et al.*, *Process control for the synthesis of ZrO₂ nanoparticles using FSP at high production rate*, **Powder Technology**, 246 (2013), 419.
- Tsantilis, S., Kammler, H.K., Pratsinis, S.E., *Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles*, **Chemical Engineering Science**, 57 (2002), 2139.

- Tsantilis, S., Pratsinis, S.E., Haas, V., *Simulation of synthesis of palladium nanoparticles in a jet aerosol flow condenser*, **Journal of Aerosol Science**, 30 (1999), 785.
- Tyrsted, C., Becker, J., Hald, P. *et al.*, *In-situ synchrotron radiation study of formation and growth of crystalline $Ce_xZr_{1-x}O_2$ nanoparticles synthesized in supercritical water*, **Chemistry of Materials**, 22 (2010), 1814.
- Tyrsted, C., Ørnsbjerg Jensen, K.M., Bøjesen, E.D. *et al.*, *Understanding the formation and evolution of ceria nanoparticles under hydrothermal conditions*, **Angewandte Chemie International Edition**, 51 (2012a), 9030.
- Tyrsted, C., Pauw, B.R., Jensen, K.M.Ø. *et al.*, *Watching nanoparticles form: An in situ (small-/wide-angle X-ray scattering/total scattering) study of the growth of yttria-stabilised zirconia in supercritical fluids*, **Chemistry – A European Journal**, 18 (2012b), 5759.
- Uekawa, N., Yamashita, R., Jun Wu, Y. *et al.*, *Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing $Zn(OH)_4^{2-}$ ions*, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 6 (2004), 442.
- United Kingdom Committee on the Properties of Steam, E.R.A., *U.K. steam tables in SI units, 1970; thermodynamic properties of water and steam, viscosity of water and steam, thermal conductivity of water and steam, graphs for boiler feed pump calculations*, 1970, London, E. Arnold.
- Utikar, R.P., Ranade, V.V., *Computational fluid dynamics for design, scale-up & process intensification*, **Chemical Industry Digest**, 16 (2003), 42.
- Vargaftik, N.B., Volkov, B.N., Volyak, L.D., *International tables of the surface tension of water*, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 12 (1983), 817.
- Vega-Poot, A.G., Rodriguez-Gattorno, G., Soberanis-Dominguez, O.E. *et al.*, *The nucleation kinetics of ZnO nanoparticles from $ZnCl_2$ in ethanol solutions*, **Nanoscale**, 2 (2010), 2710.
- Veriansyah, B., Kim, J.-D., Min, B.K. *et al.*, *Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 52 (2010), 76.
- Villermaux, J., Falk, L., *A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids*, **Chemical Engineering Science**, 49 (1994), 5127.
- Viswanatha, R., Amenitsch, H., Sarma, D.D., *Growth kinetics of ZnO nanocrystals: A few surprises*, **Journal of the American Chemical Society**, 129 (2007a), 4470.
- Viswanatha, R., Santra, P.K., Dasgupta, C. *et al.*, *Growth mechanism of nanocrystals in solution: ZnO, a case study*, **Physical Review Letters**, 98 (2007b), 255501.

- Viswanatha, R., Sarma, D.D., *Study of the growth of capped ZnO nanocrystals: a route to rational synthesis*, **Chemistry – A European Journal**, 12 (2006), 180.
- Viswanatha, R., Sarma, D.D., *Chapitre 4 : Growth of nanocrystals in solution*, in **Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions**, C. N. R. Rao, A. Müller and A. K. Cheetham, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2007c) 139.
- Viswanathan, R., Gupta, R.B., *Formation of zinc oxide nanoparticles in supercritical water*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 27 (2003), 187.
- Volmer, M., Weber, A., *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 119 (1926), 277.
- Vostrikov, A., Shishkin, A., Timoshenko, N., *Synthesis of zinc oxide nanostructures during zinc oxidation by sub-and supercritical water*, **Technical Physics Letters**, 33 (2007), 30.
- Vostrikov, A.A., Fedyaeva, O.N., Shishkin, A.V. *et al.*, *ZnO nanoparticles formation by reactions of bulk Zn with H₂O and CO₂ at sub- and supercritical conditions: I. Mechanism and kinetics of reactions*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 48 (2009a), 154.
- Vostrikov, A.A., Fedyaeva, O.N., Shishkin, A.V. *et al.*, *ZnO nanoparticles formation by reactions of bulk Zn with H₂O and CO₂ at sub- and supercritical conditions: II. Morphology and properties of nanoparticles*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 48 (2009b), 161.
- Wagner, C., *Theory of precipitate change by redissolution*, **Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie**, 65 (1961), 581.
- Wakashima, Y., Suzuki, A., Kawasaki, S.-i. *et al.*, *Development of a new swirling micro mixer for continuous hydrothermal synthesis of nano-size particles*, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 40 (2007), 622.
- Walter, R.F., *Recent advances in computational analysis of hypersonic vehicles*, **Combustion, Explosion and Shock Waves**, 29 (1993), 316.
- Wander, A., Harrison, N.M., *An ab-initio study of ZnO(11-20)*, **Surface Science**, 468 (2000a), L851.
- Wander, A., Harrison, N.M., *An ab initio study of ZnO(10-10)*, **Surface Science**, 457 (2000b), L342.
- Wander, A., Schedin, F., Steadman, P. *et al.*, *Stability of polar oxide surfaces*, **Physical Review Letters**, 86 (2001), 3811.
- Wang, F., Chen, X.-l., Geng, X.-h. *et al.*, *Development of natively textured surface hydrogenated Ga-doped ZnO-TCO thin films for solar cells via magnetron sputtering*, **Appl. Surf. Sci.**, In Press, Corrected Proof (2012), xxx.

- Wang, H., Xie, J., Yan, K. *et al.*, Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method, **Journal of Materials Science & Technology**, 27 (2011a), 153.
- Wang, M., Zhou, Y., Zhang, Y. *et al.*, From Zn(OH)₂ to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation, **CrystEngComm**, 13 (2011b), 6024.
- Wang, Q., Tang, S.V.Y., Lester, E. *et al.*, Synthesis of ultrafine layered double hydroxide (LDHs) nanoplates using a continuous-flow hydrothermal reactor, **Nanoscale**, 5 (2013), 114.
- Wang, Z.L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16 (2004), R829.
- Hearst Electronic Products, (2011c). "ZnO wires improve UV LED efficacy." from http://www.electronicproducts.com/Optoelectronics/LEDs/ZnO_wires_improve_UV_LED_efficacy.aspx.
- Wegner, K., Pratsinis, S.E., Aerosol flame reactors for the synthesis of nanoparticles, **Kona**, 18 (2000), 170.
- Werling, J.O., Debenedetti, P.G., Numerical modeling of mass transfer in the supercritical antisolvent process, **The Journal of Supercritical Fluids**, 16 (1999), 167.
- Wesolowski, D.J., Bénézeth, P., Palmer, D.A., ZnO solubility and Zn²⁺ complexation by chloride and sulfate in acidic solutions to 290°C with in-situ pH measurement, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 62 (1998), 971.
- Wilcox, D., (1998), *Solutions manual: Turbulence modeling for CFD*, **DCW Industries Inc.**
- Willander, M., Nur, O., Zhao, Q.X. *et al.*, Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers, **Nanotechnology**, 20 (2009), 40.
- Williams, J., Clifford, A., Al-Saidi, S., Supercritical fluids and their applications in biotechnology and related areas, **Molecular Biotechnology**, 22 (2002), 263.
- Wood, C.D., Cooper, A.I., DeSimone, J.M., Green synthesis of polymers using supercritical carbon dioxide, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 8 (2004), 325.
- Wu, J.-J., Liu, S.-C., Catalyst-free growth and characterization of ZnO nanorods, **The Journal of Physical Chemistry B**, 106 (2002), 9546.
- Wulkow, M., Gerstlauer, A., Nieken, U., Modeling and simulation of crystallization processes using parsival, **Chemical Engineering Science**, 56 (2001), 2575.
- Xiao, Q., Synthesis and characterization of 3D ZnO superstructures via a template-free hydrothermal method, **Powder Technology**, 189 (2009), 103.

- Xie, J., Li, P., Li, Y. *et al.*, *Morphology control of ZnO particles via aqueous solution route at low temperature*, **Materials Chemistry and Physics**, 114 (2009), 943.
- Xin, B., (2005), *De la chimie douce, au milieu hydrothermal étendu au domaine supercritique, du réacteur fermé au dispositif en continu: synthèse d'oxydes métalliques nanostructurés*, Université de Bourgogne, PhD Thesis
- Xu, F., Yu, K., Li, G. *et al.*, *Synthesis and field emission of four kinds of ZnO nanostructures: nanosleeve-fishes, radial nanowire arrays, nanocombs and nanoflowers*, **Nanotechnology**, 17 (2006), 2855.
- Xu, X.L., Lau, S.P., Chen, J.S. *et al.*, *Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc*, **Journal of Crystal Growth**, 223 (2001), 201.
- Yakhot, V., Orszag, S.A., *Renormalization group analysis of turbulence. I. Basic theory*, **Journal of Scientific Computing**, 1 (1986), 3.
- Yan, Q., Chen, J.Z., Tu, M.J., *Effects of additive Nd₂O₃ on varistor voltage and microstructure of ZnO varistor*, **Journal of Rare Earths**, 21 (2003), 142.
- Yang, J., Hasell, T., Wang, W. *et al.*, *Preparation of hybrid polymer nanocomposite microparticles by a nanoparticle stabilised dispersion polymerisation*, **Journal of Materials Chemistry**, 18 (2008), 998.
- Yeo, S.-D., Choi, J.-H., Lee, T.-J., *Crystal formation of BaCl₂ and NH₄Cl using a supercritical fluid antisolvent*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 16 (2000), 235.
- Yeo, S.-D., Kiran, E., *Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review*, **The Journal of Supercritical Fluids**, 34 (2005), 287.
- Yokoyama, C., Iwabuchi, A., Takahashi, S. *et al.*, *Solubility of PbO in supercritical water*, **Fluid Phase Equilibria**, 82 (1993), 323.
- Young, R.A., *The Rietveld Method*, **1995**, Oxford University Press.
- Yu, K., Jin, Z., Liu, X. *et al.*, *Shape alterations of ZnO nanocrystal arrays fabricated from NH₃·H₂O solutions*, **Applied Surface Science**, 253 (2007), 4072.
- Zanganeh, S., Kajbafvala, A., Zanganeh, N. *et al.*, *Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures using LiOH as a solvent*, **Advanced Powder Technology**, 22 (2011), 336.
- Zauner, R., *Scale-up of nanoparticle precipitation processes*, International Conference on Nanotechnology & PM2: Scientific Challenges & Commercial Opportunities, (2003), Providence, RI, United States, Metal Powder Industries Federation.
- Zauner, R., Jones, A.G., *Mixing effects on product particle characteristics from semi-batch crystal precipitation*, **Chemical Engineering Research and Design**, 78 (2000), 894.

- Zel'dovich, Y.B., *Theory of new phase formation: cavitation*, **Acta Physicochimica URSS**, 18 (1943), 1.
- Zhang, H., Yang, D., Ji, Y.J. *et al.*, *Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process*, **The Journal of Physical Chemistry B**, 108 (2004a), 3955.
- Zhang, H., Yang, D., Ma, X.Y. *et al.*, *Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process*, **Nanotechnology**, 15 (2004b), 622.
- Zhang, J., Kumagai, H., Yamamura, K. *et al.*, *Extra-low-temperature oxygen storage capacity of CeO₂ nanocrystals with cubic facets*, **Nano Letters**, 11 (2011a), 361.
- Zhang, J., Lin, Z., Lan, Y. *et al.*, *A multistep oriented attachment kinetics: coarsening of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH*, **Journal of the American Chemical Society**, 128 (2006), 12981.
- Zhang, J., Ohara, S., Umetsu, M. *et al.*, *Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water*, **Advanced Materials**, 19 (2007), 203.
- Zhang, S., Yao, S., Li, J. *et al.*, *Growth habit control of ZnO single crystals in molten hydrous alkali solutions*, **Journal of Crystal Growth**, 336 (2011b), 56.
- Zhang, Y., Muhammed, M., *Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions: VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn²⁺ at 298.15 K*, **Hydrometallurgy**, 60 (2001), 215.
- Zhong, W., Tang, D., *Growth units and morphology of lithium triborate (LBO) crystals*, **Journal of Crystal Growth**, 166 (1996), 91.
- Zhong, W.Z., Yu, X.L., Luo, H.S. *et al.*, *Growth units and forming mechanism of KDP crystals*, **Science in China Series E-Technological Sciences**, 41 (1998), 586.
- Zhou, L., Wang, S., Ma, H., *Simulation of nucleation, growth, and aggregation of nanoparticles in supercritical water*, **Applied Mechanics and Materials**, 316-317 (2013), 1071.
- Zhou, N., Krishnan, A., *Laminar and turbulent heat transfer in flow of supercritical CO₂*, **the 30th National Heat Transfer Conference**, (1995), ASME Heat Transfer Division.
- Ziemniak, S.E., Jones, M.E., Combs, K.E.S., *Zinc(II) oxide solubility and phase behavior in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures*, **Journal of Solution Chemistry**, 21 (1992), 1153.
- Zucca, A., Marchisio, D.L., Vanni, M. *et al.*, *Validation of bivariate DQMOM for nanoparticle processes simulation*, **AIChE Journal**, 53 (2007), 918.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Table des illustrations

➤ Liste des figures

Figure 1: Diagrammes d'état de l'eau en 3D (a) (<i>Leybros, 2009</i>) et en fonction de T et P (b). 10	10
Figure 2: Propriétés de l'eau supercritique à 24,5MPa (<i>Joussot-Dubien, 1996</i>) ; la constante diélectrique correspond à la constante diélectrique relative ϵ_r (nombre sans dimension)..... 11	11
Figure 3: Evolution des solubilités dans l'eau en fonction de la température pour une pression $P \geq P_c$ (<i>Xin, 2005</i>) 12	12
Figure 4: Schéma de principe du dispositif RESS utilisé par Kayrak <i>et al.</i> dans leur étude sur la micronisation des particules d'Ibuprofène (<i>Kayrak, 2003</i>) ; BPR (régulateur de pression), C (refroidisseur), CTWB (bain d'eau à température constante), EU (dispositif d'extraction), F (filtre), HT (four), PI (indicateur de pression), PU (dispositif de précipitation), O/O V (vanne), TI (indicateur de température), TIC (régulateur de température) 15	15
Figure 5: Schéma de principe du dispositif PGSS présenté par Jung et Perrut (<i>Jung, 2001</i>) .. 16	16
Figure 6: Schéma de principe des procédés SAS décrit par Reverchon <i>et al.</i> (<i>Reverchon, 2007</i>) ; S1 : source de CO ₂ , S2 : source liquide, B : bain de refroidissement, P1-P2 : pompes, D : soupape de sûreté, CS : réacteur, M : manomètre, TC : thermocouple, VM : vanne de régulation de débit, SL : séparateur gaz-liquide, BP : régulation de pression, A : rotamètre, CR : débitmètre 17	17
Figure 7: Schéma de principe du dispositif ASES présenté par Jung et Perrut (<i>Jung, 2001</i>) .. 18	18
Figure 8: Schéma de principe du dispositif SEDS présenté par Jung et Perrut (<i>Jung, 2001</i>) .. 19	19
Figure 9: Illustration représentant les différents domaines scientifiques connectés à la technologie hydrothermale 20	20
Figure 10: Images en microscopie électronique à balayage (b et d) et en transmission (a, c et e) de différents matériaux préparés par synthèses hydrothermales étendues au domaine SCW ; a) CeO ₂ (<i>Hakuta, 1998b</i>), b) ZnO (<i>Ohara, 2008</i>), c) BaTiO ₃ (<i>Atashfaraz, 2007</i>), d) LiCoO ₂ (<i>Shin, 2009</i>), e) TiO ₂ (<i>Aimable, 2009b</i>) et f) ZrO ₂ (<i>Demoisson, 2011b</i>)..... 22	22
Figure 11: Schéma de principe du dispositif permettant la synthèse hydrothermale en continu étendue au domaine supercritique développé par Adshiri <i>et al.</i> (<i>Adschiri, 1992a</i>) 24	24

Figure 12: Photographie du site de production de poudre de LiFePO_4 par synthèse hydrothermale de Hanwha Chemical, Séoul (Corée du Sud).....	25
Figure 13: Différentes structures de l'oxyde de zinc : a) structure <i>rocksalt</i> , b) structure zinc blende et c) structure wurtzite (<i>Ozgur, 2005</i>).....	28
Figure 14: Morphologie des cristaux de ZnO présentant les faces les plus polaires (<i>Li, 1999</i>)	29
Figure 15: Illustrations de plusieurs applications de ZnO; a) Crème solaire développée par Badger® (<i>Badger</i>), b) LED UV élaborée à l'Institut de Technologie de Géorgie (<i>Georgia Tech, Atlanta, GA, USA</i>) (<i>Wang, 2004; Wang, 2011c</i>) et c) TCO flexible à base d'un oxyde amorphe élaboré à l'Institut de Technologie de Tokyo (Japon) (<i>Nomura, 2003; Hosono, 2004</i>)	31
Figure 16: Mécanisme de germination-croissance de particules de ZnO pour la synthèse en condition hydrothermale (sans substances organiques) proposé par Zhang <i>et al.</i> (<i>Zhang, 2004b</i>).....	32
Figure 17: Images MET illustrant l'influence du pH et de la température sur la morphologie des particules de ZnO dans l'étude de Zhang <i>et al.</i> (<i>Zhang, 2004b</i>)	33
Figure 18: Mécanisme de germination-croissance des particules de ZnO pour la synthèse hydrothermale en présence de CTAB proposé par Zhang <i>et al.</i> (<i>Zhang, 2004a</i>).....	34
Figure 19: Images MET (b) et MEB (a, c-d) des particules de ZnO préparées en milieu SC- CO_2 , particules préparées dans un mélange H₂O/CO₂ (<i>Vostrikov, 2009b</i>) a) à T = 460°C et PH₂O/CO₂ = 30MPa, b) T = 450°C et PH₂O/CO₂ = 30MPa,	36
Figure 20: Evolution des paramètres c et a caractéristiques de la maille hexagonale de la wurtzite ZnO en fonction de la température dans le réacteur continu (<i>Søndergaard, 2011</i>) ; la diminution de l'anisotropie des cristallites est observée lorsque la température augmente.....	37
Figure 21: Images MEB des particules préparées en SCW avec des concentrations de précurseur de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) différentes (<i>Ohara, 2004</i>) ; a) concentration égale à 0,05M et b) concentration de 0,02M	38
Figure 22: Evolution de la nanostructure des poudres de ZnO préparées dans un réacteur Batch en milieu SCW en fonction de la nature chimique du précurseur (T=400°C et P=40MPa), a) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et b) ZnSO_4 (<i>Levy, 2006</i>)	39

Figure 23: Images MET des particules de TiO_2 (Mousavand, 2007b) (a-b), AlOOH (Mousavand, 2007a) (c-d) et CeO_2 (Zhang, 2007) (f-h) avec ou sans modification de surface ; a) TiO_2 sans surfactant, b) TiO_2 + hexanal, c) AlOOH sans surfactant, d) AlOOH + hexanamine, e) AlOOH + hexanal, f) CeO_2 sans surfactant, g-h) CeO_2 + acide décanoïque avec un ratio molaire surfactant/précurseur 6:1 (g) et 24:1 (h).....	40
Figure 24: Photographie illustrant les propriétés de dispersion des nanoparticules de ZnO modifiées en surface par hexylamine (a) et non-modifiées (b) dans un mélange binaire eau/chloroforme (Ohara, 2008)	41
Figure 25: Mécanisme de croissance des nanoparticules de CeO_2 en milieu SCW en présence ou non de surfactant (Zhang, 2007)	42
Figure 26: Images MEB (a, c et e) et MET (b, d et f) de nanoparticules de ZnO préparées : a-b) en milieu SCW à partir de 0,05M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, c-d) en milieu méthanol supercritique à partir de 0,05M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et e-f) en méthanol supercritique à partir de 0,01M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ avec modification de surface par de l'acide oléique à 0,3M (Veriansyah, 2010)	43
Figure 27: Figure illustrant les différents modèles existants pour la prise en compte de la turbulence ainsi que la méthode de simplification des équations de Navier-Stokes associée .	47
Figure 28: Interactions particules-fluide en écoulement multiphasique en fonction du nombre de Stokes et de la fraction volumique de la phase liquide (Leybros, 2009)	55
Figure 29: Distribution de tailles de particules illustrant la méthode des classes	64
Figure 30: Illustrations du réacteur de type « buse » développé par Lester <i>et al.</i> ; a) schéma de principe du réacteur, b) visualisation du mélange de fluides de densités différentes par la méthode LAI (<i>Light Absorption Imaging</i>), c) profil de vitesse par simulation CFD	67
Figure 31: Illustration du réacteur en croix développé par Aimable <i>et al.</i> ; a) géométrie du réacteur, b) profil de température et c) profils de vitesse (Aimable, 2007; Aimable, 2009b) ..	67
Figure 32: Illustration des mélangeurs développés par Kawasaki <i>et al.</i> ; a-b) morphologie des mélangeurs en T, c-e) Profils de température par simulation CFD, f-g) mélangeurs de type « swirl » (tourbillonnant) (Kawasaki, 2010a; Kawasaki, 2010b)	68
Figure 33: Illustration du réacteur utilisé dans cette étude (Aymes, 2011; Demoisson, 2011a); a-b) géométrie et schéma de principe du réacteur, c) exemple de profil de vitesse et d) exemple de profil de température calculés par simulation CFD	69

Figure 34: Objectif de ce travail de thèse financé par la région Bourgogne entre 2010 et 2013	72
Figure 35: a) Photographie du dispositif de synthèse hydrothermale en continu et en conditions sous-/supercritiques développé au sein du laboratoire ICB de l'Université de Bourgogne, Dijon (Aymes, 2011; Demoisson, 2011a; Leybros, 2012); b) Schéma de principe de ce dispositif.....	76
Figure 36: Traitement des suspensions par des cycles de lavage-centrifugation puis lyophilisation de la suspension permettant la récupération de poudre sèche.....	77
Figure 37: a) Illustration de la morphologie des cristallites de ZnO considérée dans la méthode de détermination de la morphologie des particules par DRX (Loüer, 1983); b - e) Illustrations de l'évolution du facteur D/H avec la température lors de la calcination de différents précurseurs de ZnO (Audebrand, 1998).....	81
Figure 38: Types de cellules utilisables pour construire le maillage (Fluent, 2006)	84
Figure 39: Diffractogramme de l'échantillon préparé à 1 bar et à 30°C (Exp.1) ; Présence des phases zincite (ZnO ICDD 036-1451) et wulffingite (ϵ -Zn(OH) ₂ ICDD 038-0385) ; <i>le dosage des phases a été mené à l'aide du logiciel Topas par la méthode de Rietveld (les paramètres structuraux sont figés, le facteur d'échelle, les paramètres de mailles, les tailles de cristallites et le taux de microdistorsions sont ajustés)</i>	90
Figure 40: Spectre Raman de l'échantillon préparé à 1 bar et à 30°C (Exp.1) ; Attribution des modes E_2^2 - E_2^1 , A_1 (TO), E_2^2 et E_1 (LO) caractéristiques de la phase wurtzite ZnO (Xu, 2001; Wu, 2002; Fan, 2004; Geng, 2004; Alarcon-Llado, 2008; Souissi, 2012).....	90
Figure 41: Clichés MEB illustrant les différentes morphologies de particules observées pour l'échantillon préparé à 1bar et à 30°C (Exp.1), a) morphologie en étoiles (ou fleurs), b) morphologie en polyèdre avec présence de cristaux en étoiles en surface	91
Figure 42: Evolution des phases déterminées par DRX en fonction de la pression à T = 30°C	91
Figure 43: Evolution du spectre Raman à T = 30°C en fonction de la pression; le spectre à P = 304bar est caractéristique de la structure ϵ -Zn(OH) ₂ (Lutz, 1998) (ligne noire : Exp.1 et ligne verte : Exp.4)	92
Figure 44: Images MET en champ clair des échantillons préparés à température ambiante sous une pression variable; a) Exp.1: 1bar, b) Exp.2: 101bar, c) Exp.3: 202bar, d) Exp.4: 304 bar	92

Figure 45: Caractéristiques de l'échantillon Exp.3 (200bar - 30°C) après calcination à 200°C pendant 2h sous flux d'argon; a) images MET en champ clair illustrant la morphologie des particules, b) diffractogramme (structure wurtzite du ZnO)	93
Figure 46: Proposition d'un mécanisme de transformation de ϵ -Zn(OH) ₂ en ZnO (Nicholas, 2012) ; étape de dissolution/reprécipitation : (-1)→(2) ; étape de transformation par voie solide : (3).....	94
Figure 47: Evolution de la composition des poudres par DRX en fonction de la température à 1bar.....	95
Figure 48: Evolution de la morphologie des particules de ZnO avec une augmentation de la température le long de la courbe d'équilibre liquide/gaz (en milieu liquide) ; a) Exp.1 : 1bar-30°C, b) Exp.5 : 1bar-50°C, c) Exp.7: 1bar-86°C, d) Exp.9: 46bar-253°C, e) Exp.10: 102bar-305°C et f) Exp.11 : 168bar-353°C	95
Figure 49: Evolution de la composition des poudres par DRX en fonction de la température à 300bar.....	97
Figure 50: Images MET en champ clair des échantillons préparés à 300bar et une température variable ;	98
Figure 51: Diffractogrammes en température d'un échantillon composé d'hydroxyde de zinc et d'oxyde de zinc illustrant la transition de la structure wulfingite vers la structure wurtzite sous flux d'hélium (rampe de montée en température: 5°C.min ⁻¹ ; palier en température avec pas de 0,026° et un temps de comptage de 1160s).....	99
Figure 52: Analyse thermogravimétrique sous flux d'hélium pour un échantillon composé des phases ϵ -Zn(OH) ₂ et ZnO ; détermination des températures par déconvolution (<i>Pseudo-Voigt</i>) pour les phénomènes de perte de masse	101
Figure 53: Evolution du facteur de forme D/H en fonction du ratio des concentrations [KOH]/[Zn(II)] ; les lignes en pointillés donnent une tendance pour l'évolution du facteur de forme	104
Figure 54: Clichés MET des échantillons préparés avec [Zn(II)]=0,06M en fonction du ratio des concentrations [KOH]/[Zn(II)] ; a) Exp.15 (ratio=0), b) Exp.16 (ratio=1,20), c) Exp.17 (ratio=2,00), d) Exp.14 (ratio=3,79), e) Exp.18 (ratio=6,00) et f) Exp.19 (ratio=8,01).....	105
Figure 55: Représentation schématique de l'effet d'écrantage des charges en surface des cristaux de ZnO lorsque la concentration en base MOH devient importante (Santra, 2010)	106

Figure 56: Clichés MET des échantillons préparés avec $[\text{Zn(II)}]=0,02\text{M}$ en fonction du ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$; a) Exp.20 (ratio=0), b) Exp.21 (ratio=1,00), c) Exp.22 (ratio=2,03), d) Exp.23 (ratio=4,07), e) Exp.24 (ratio=6,03) et f) Exp.25 (ratio=7,77).....	106
Figure 57: Diagrammes de prédominance des espèces solubles du zinc en solution dans l'eau en fonction du pH à 25°C (à gauche, (<i>Zhang, 2001</i>)) et à 350°C (à droite, (<i>Bénézech, 2002</i>))	107
Figure 58: Morphologie des cristaux de ZnO préparés par voie hydrothermale dans différentes conditions; a) cristal idéal de ZnO préparé par voie hydrothermale, b) croissance de ZnO par voie hydrothermale à 350°C à partir de Zn(OH)_2 en milieu neutre, c) croissance de ZnO par voie hydrothermale à 350°C à partir de Zn(OH)_2 en milieu basique (NaOH 4M) ; illustrations tirées de (<i>Li, 1999</i>)	109
Figure 59: Prédiction de taille des particules par simulation numérique CFD ; a) conditions Exp.16 (ratio=1,20), b) conditions Exp.14 (ratio=3,79).....	112
Figure 60: Profils de vitesse de réaction turbulente calculés à l'aide du logiciel Ansys Fluent 13.0 illustrant l'évolution des morphologies en fonction du ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$, a) ratio = 1,20 et b) ratio = 3,79.....	113
Figure 61: Evolution du facteur de forme D/H en fonction de la concentration en précurseur de zinc $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ratio des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ fixe et égal à 4) ; l'axe de la concentration $[\text{Zn(II)}]$ est tracé en échelle logarithmique et les lignes pointillées illustrent la tendance de l'évolution du D/H.....	114
Figure 62: Clichés MET des échantillons préparés en fonction de la concentration en $[\text{Zn(II)}]$ avec $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ fixé à 4; a) Exp.26 ($[\text{Zn(II)}]=10,0\text{mM}$), b) Exp.23 ($[\text{Zn(II)}]=20,0\text{mM}$), c) Exp.27 ($[\text{Zn(II)}]=25,0\text{mM}$), d) Exp.28 ($[\text{Zn(II)}]=30,0\text{mM}$), e) Exp.14 ($[\text{Zn(II)}]=63,4\text{mM}$), f) Exp.29 ($[\text{Zn(II)}]=119,9\text{mM}$), g) Exp.30 ($[\text{Zn(II)}]=240,0\text{mM}$), h) Exp.31 ($[\text{Zn(II)}]=480,0\text{mM}$)	115
Figure 63: a) Cliché HRTEM (MET haute résolution) pour l'expérience 31; b) Transformée de Fourier rapide (FFT, <i>fast Fourier transform</i>) illustrant les plans de diffraction présents dans l'échantillon Exp.31; c) cliché HRTEM illustrant la présence d'éléments de croissance de tailles <10nm dans l'échantillon Exp.31	116

Figure 64: Cartographie EDX sur l'échantillon Exp.31, a) image STEM en champ sombre, b) spectre EDX donnant la composition de l'échantillon, c-f) répartition des atomes de carbone (c), d'oxygène (d), de zinc (e) et de potassium (f)	117
Figure 65: Clichés MET illustrant l'évolution des morphologies avec le temps de séjour des particules dans le réacteur; a) $\tau = 22\text{s}$ ($Q_{\text{tot}} = 30\text{mL.min}^{-1}$); b) $\tau = 11\text{s}$ ($Q_{\text{tot}} = 60\text{mL.min}^{-1}$) et c) $\tau = 5,5\text{s}$ ($Q_{\text{tot}} = 90\text{mL.min}^{-1}$).....	120
Figure 66: Profils de vitesse de réaction turbulente calculés à l'aide du logiciel Fluent illustrant l'évolution des morphologies en fonction du temps de séjour, a) $\tau = 22\text{s}$, b) $\tau = 11\text{s}$ et c) $\tau = 5,5\text{s}$	121
Figure 67: Clichés MET illustrant l'évolution des morphologies des particules de ZnO en fonction des conditions hydrodynamiques; a) Exp.33 ($Q_{\text{prec}}/Q_{\text{eau}}/Q_{\text{base}} : 30/30/30\text{mL.min}^{-1}$), b) Exp.34 (10/30/30), c) Exp.36 (30/30/10), d) Exp.35 (30/10/30), e) Exp.37 (15/30/15) et f) Exp.38 (22,5/15/22,5).....	123
Figure 68: Profils thermiques (a et b) et profils de vitesse de réaction turbulente (c et d) calculé à l'aide du logiciel Fluent illustrant l'évolution des morphologies en fonction des conditions hydrodynamiques ; a) et c) correspondent à l'expérience 37, b) et d) correspondent à l'expérience 38	125
Figure 69: Clichés MET illustrant l'évolution des morphologies des particules de ZnO en fonction de la nature chimique des précurseurs ; les conditions Exp.39-47 en Tableau 14, concentration sel de zinc = 0,06M et concentration en base = 0,24M, $T = 400^{\circ}\text{C}$ et $P = 3 \dots$	127
Figure 70: Clichés MEB illustrant la polydispersité en taille de l'échantillon Exp.44 correspondant à la synthèse de ZnO à partir d'acétate de zinc et d'hydroxyde de lithium, a) grossissement x50 000 et b) grossissement x100 000.....	128
Figure 71: Clichés MEB illustrant les évolutions de morphologie et de tailles des particules lorsque la base est modifiée ; synthèse hydrothermale de ZnO à 95°C pendant 3h à partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de a) LiOH, b) NaOH, c) KOH et d) CsOH (<i>Uekawa, 2004</i>).....	131
Figure 72: Proposition d'un mécanisme de formation des particules de ZnO proposé dans cette étude en fonction de la pression et de la température	132
Figure 73: Mécanisme illustrant l'évolution de la nanostructure des particules de ZnO en fonction du ratio des concentrations en précurseurs $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$ à 400°C et sous 300bar	133

Figure 74: Mécanisme illustrant l'évolution de la nanostructure des particules de ZnO en fonction de la concentration en précurseur de zinc à 400°C et sous 300bar ; l'axe des abscisses est tracé en échelle logarithmique	135
Figure 75: Corrélation entre les résultats de simulation numérique et les résultats expérimentaux (DRX+MET) pour une pression de 300bar et une température de mi-réacteur de 400°C.....	136
Figure 76: Courbes d'équilibre et de sursaturation pour des cristaux dont la solubilité augmente avec la température	142
Figure 77: Mécanismes en 1 (théorie classique de la germination) ou 2 étape(s) (modèle proposé par Erdemir <i>et al.</i>) de formation de nanoparticules cristallisées ; a) solution sursaturée, b) clusters organisés de solutés (tailles inférieures à la taille critique nécessaire pour la précipitation), c) cluster non-organisé de soluté, d) nucléus cristallisé et d) cristal solide (Erdemir, 2009)	149
Figure 78: Illustration du phénomène d'attachement orienté (OA) pour la formation de bâtonnets de ZnO en milieu méthanol et en présence de KOH (Pacholski, 2002), a-c) attachement orienté de particules individuelles et mise en commun de plans cristallographiques, d) formation de bâtonnets dont la largeur est égale au diamètre des particules individuelles, e) bâtonnets monocristallins de largeurs homogènes.....	151
Figure 79: Schéma du mécanisme exclusif d'attachement orienté (OA) en plusieurs étapes observé par Zhang <i>et al.</i> pour la croissance hydrothermale de ZnS en milieu NaOH 4M (Zhang, 2006)	151
Figure 80: Mécanisme de formation en trois étapes de nanoparticules de ZnO développé par Layek ; (S-I) étape de germination et croissance par diffusion, (S-II) croissance par OA et (S-III) mûrissement d'Ostwald (OR) (Layek, 2012)	154
Figure 81: Dispositif de synthèse et de prélèvements en réacteur fermé disponible au laboratoire ICB de l'Université de Bourgogne, Dijon (fournisseur : HP SYSTEMS)	157
Figure 82: Schéma de principe du dispositif de prélèvement fonctionnant en conditions supercritiques ($P_{\max} = 350\text{bar}$, $T_{\max} = 600^{\circ}\text{C}$, $V_{\max} = 200\text{mL}$).....	158
Figure 83: Evolution de la température en fonction de la pression dans le réacteur pour différents volumes d'eau déminéralisée.....	159

Figure 84: Evolution de la pression dans le réacteur au cours du temps lors de la montée en température entre 20 et 450°C pour différents volumes d'eau déminéralisée	159
Figure 85: Schéma de la zone de mélange dans le réacteur permettant d'expliquer la composition de l'électrolyte pour les tests de solubilité de ZnO dans les conditions similaires aux conditions de synthèse en continu	161
Figure 86: Suivi de pH à température ambiante et à la pression atmosphérique (en bécher, sous air et agitation magnétique) lors de l'ajout de nanoparticules de ZnO dans de l'eau déminéralisée ; concentration finale de la suspension: 52,5mg.L ⁻¹	162
Figure 87: Suivi de pH à température ambiante et à la pression atmosphérique (en bécher, sous air et agitation magnétique) lors de l'ajout de nanoparticules de ZnO dans une solution de KNO ₃ 0,1M ; concentration finale de la suspension : 52,15mg.L ⁻¹	163
Figure 88: Suivi de pH à température ambiante et à la pression atmosphérique (en bécher, sous air et agitation magnétique) lors de l'ajout de nanoparticules de ZnO dans une solution de KOH(0,04M)/KNO ₃ (0,04M) ; concentration finale de la suspension : 51,05mg.L ⁻¹	163
Figure 89: Evolution de la concentration totale en zinc dissout dans une solution de KNO ₃ à 0,1M en fonction du temps à 400°C (±4°C) sous 275bar (±11bar)	165
Figure 90: Evolution de la solubilité de ZnO en fonction de la température entre 20 et 400°C en milieu KNO ₃ 0,1M (courbes noires), en milieu KOH(0,04M)/KNO ₃ (0,04M) (courbes rouges) et en milieu NaTr 0,03M (courbe bleue (<i>Bénézeth, 1999; Bénézeth, 2002</i>)).....	167
Figure 91: Evolution du degré de sursaturation S en fonction de la concentration en zinc en solution après mélange pour $C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)_{\text{mélange}} < 3C(\text{KOH})_{\text{mélange}}$ (Eq. III-50) ; l'axe du degré de sursaturation est tracé en échelle logarithmique.....	173
Figure 92: Distribution granulométrique de la poudre de ZnO correspond à l'expérience 14 estimée à partir d'un comptage sur 500 particules par observations MET, l'image MET illustre la morphologie et la distribution de tailles des particules pour cet échantillon (Exp.14)	175
Figure 93 : Evolution du logarithme de la distribution de tailles en nombre en fonction de la taille moyenne des particules de chaque classe ; les valeurs de $\ln \Psi L$ pour les classes $L_i = 8,5\text{nm}$ et $47,5\text{nm}$ ont été écartées	177
Figure 94: (a-c) Mécanismes de formation et de croissance de nanoparticules de ZnO proposés dans cette étude en fonction de : a) la pression et la température, b) du pH (ou ratio	

des concentrations $[\text{KOH}]/[\text{Zn(II)}]$, c) de la concentration initiale en Zn(II) (ratio des concentrations constant et égal à 4) ; d) Corrélation entre les observations MET et les résultats de simulation numérique par CFD (Ansys Fluent 13.0) ; ces mécanismes sont présentés respectivement aux pages 128 (Figure 72), 129 (Figure 73), 131 (Figure 74) et 132 (Figure 75)..... 184

Figure 95: Clichés MET illustrant l'évolution de morphologie et de taille des particules préparées à partir de NH_4OH et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec un ratio des concentrations de 10 (a-c) et de 4 (d) et $[\text{Zn(II)}] = 0,01\text{M}$ (a), $0,1\text{M}$ (b), $0,3\text{M}$ (c) et $0,06\text{M}$ (d)..... 186

➤ Liste des tableaux

Tableau 1: Quelques fluides et les coordonnées de leur point critique	10
Tableau 2 : Tableau récapitulatif de matériaux élaborés par synthèses hydrothermales en conditions supercritiques (<i>Adschiri, 2011</i>).....	23
Tableau 3: Evolution de la morphologie et de la taille des particules de ZnO en fonction de la nature du surfactant	35
Tableau 4: Effet de la nature chimique des précurseurs sur la taille et la distribution de tailles des particules (<i>Sue, 2004c</i>).....	38
Tableau 5: Tableau récapitulatif des données thermodynamiques des différentes espèces qui interviennent dans les équations chimiques du modèle de simulation numérique.....	85
Tableau 6: Validation du modèle de simulation CFD proposé dans cette étude: corrélation entre les températures au niveau de la zone de mélange (Figure 35b) relevées expérimentalement et celles simulées	86
Tableau 7: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 1 à 14 pour lesquelles les effets de la pression et de la température en mi-réacteur sont observés	88
Tableau 8: Tableau récapitulatif des résultats de taille de cristallites et de calcul du facteur de forme par DRX ; les échantillons ne présentant pas une phase zincite pure n'ont pas été analysés par cette technique	96
Tableau 9: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 15 à 25 où l'effet du ratio des concentrations $[KOH]/[Zn(II)]$ est étudié ; la température n'a pu être mesurée pour l'expérience 16 ; Rdt. correspond au rendement de synthèse ; (*) <i>expérience présentée dans l'effet de T et P (Tableau 7)</i>	103
Tableau 10: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 26 à 31 où l'effet de la concentration $[Zn(II)]$ est observé ; le ratio des concentrations est maintenu fixe à 4 ; (*) <i>expériences reprises du Tableau 7 et du Tableau 9</i> ; (**) le rendement de synthèse est faible car la suspension de particules était très stable	114
Tableau 11: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences où l'effet du temps de séjour des particules dans le réacteur est observé, Q_{tot} représente le débit total de solution dans le réacteur ; (*) <i>expérience tirée du Tableau 7</i>	119

Tableau 12: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences où l'effet de l'hydrodynamique est observé ; le ratio molaire est maintenu égal à 4 pour l'ensemble des expériences ; (*) <i>expérience tirée du Tableau 11</i>	122
Tableau 13: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les trois expériences qui ont montrées la formation de nanoparticules quasi-sphériques avec des températures en zone de mélange $T_{\text{mélange}}$ différentes ; (*) <i>expériences tirées du Tableau 11 et du Tableau 8</i>	124
Tableau 14: Tableau récapitulatif des conditions de synthèse pour les expériences 39 à 47 où l'effet de la nature chimique des précurseurs est étudié	126
Tableau 15: Tableau récapitulatif des conditions de prélèvements pour étudier l'influence du temps de palier en température sur la solubilité de ZnO en milieu KNO_3 0,1M ; (*) C(Zn) est la concentration totale en zinc dissout dans le prélèvement mesurée par ICP-AES	164
Tableau 16: Tableau récapitulatif des conditions dans lesquelles les échantillons ont été prélevés, évolution de la solubilité de ZnO en fonction de la température en milieu KNO_3 0,1M ; (*) C(Zn) est la concentration totale en zinc dissout dans le prélèvement mesurée par ICP-AES ; <i>Incertitudes de l'ordre de 5% sur les mesures de C(Zn)</i>	166
Tableau 17: Tableau récapitulatif des conditions dans lesquelles les échantillons ont été prélevés, évolution de la solubilité de ZnO en fonction de la température en milieu $\text{KOH}(0,04\text{M})/\text{KNO}_3(0,04\text{M})$ (*) C(Zn) : concentration totale en zinc dissout dans le prélèvement mesurée par ICP-AES ; <i>Incertitudes de l'ordre de 5% sur les mesures de C(Zn)</i>	166
Tableau 18 : Tableau présentant les grandeurs qui permettent de calculer les valeurs des vitesses de germination	176

Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique – Compréhension des mécanismes de germination et de croissance

La production hydrothermale de nanomatériaux pulvérulents (de type oxyde métallique) en conditions supercritiques a été largement reportée sans pour autant avoir connaissance des mécanismes de formation de ces nano-objets. Ainsi, cette étude est consacrée à la compréhension des mécanismes de germination et de croissance de nanoparticules d'oxyde métallique. L'oxyde de zinc a été choisi comme matériau « modèle ». Dans un premier temps, l'influence des conditions opératoires telles que la pression, la température, le pH, la concentration des précurseurs ou encore les débits des solutions sur les propriétés « nanostructurales » des poudres élaborées (taille, distribution de taille, morphologies) est étudiée. Pour ce faire, deux approches ont été menées en parallèle. La première approche consiste en la mise en œuvre de techniques de caractérisations telles que la diffraction des rayons X ou encore la microscopie électronique en transmission. La seconde concerne le développement d'un modèle de simulation par Mécanique des fluides numérique prenant en compte les phénomènes thermiques et hydrodynamiques mais également la réaction chimique. Les résultats obtenus montrent que les caractéristiques morphologiques déterminées par ces deux approches sont en adéquation. En se basant sur les résultats expérimentaux, plusieurs mécanismes de formation des particules de ZnO sont présentés dans ce manuscrit. Afin d'améliorer le modèle CFD, une méthodologie a été mise en place afin de déterminer les vitesses de germination et de croissance des nanoparticules de ZnO au travers de mesures de la solubilité de ce matériau en fonction de la température et de la pression.

Mots-clés : ZnO, nanoparticules, eau supercritique, SCW, CFD, mécanisme, formation, germination, croissance, solubilité.

Supercritical hydrothermal synthesis of ZnO nanopowders beyond the critical point – Understanding of the nucleation and growth steps

The supercritical hydrothermal synthesis of nanopowders (especially metal oxide) has been widely studied. To the best of our knowledge, no nanoparticle formation mechanism has been published yet. In this prospect, this study is dedicated to the understanding of metal oxide nanoparticle nucleation and growth mechanisms. For this purpose, zinc oxide is used as a model material. First, the influence of synthesis operating conditions such as pressure, temperature, pH, precursor concentrations and solution flow rates on particle morphological properties (size, particle size distribution or morphologies) has been investigated. Hence, two approaches have simultaneously been carried out. The first approach involves powder characterizations by mean of X-ray diffraction or transmission electron microscopy techniques. The second one consists in the development of a numerical model considering the thermal exchanges, the fluid hydrodynamic behavior and chemical reaction inside the patented reactor by computational fluid dynamics. Results show good agreement between those two approaches. Several ZnO particle formation mechanisms based on powder experimental characterizations are presented in this work depending on operating conditions. In order to enhance the numerical model, a methodology has been set up to evaluate ZnO nanoparticle nucleation and growth rates in supercritical conditions (SCW) by the determination of particle solubility as function of temperature and the pressure.

Keywords : ZnO, nanoparticles, supercritical water, SCW, CFD, mechanisms, formation, nucleation, growth, solubility